

УДК 537.533

ЭКЗОЭМИССИЯ. ХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ

И. В. Крылова

Результаты исследований экзоэмиссии при различных способах возбуждения рассмотрены с единой точки зрения физико-химических превращений на поверхности твердых тел. Обсуждены перспективы использования экзоэмиссии в научных исследованиях и в технике.

Библиография — 164 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Проблема экзоэмиссии	2138
II. Экспериментальные методы исследования	2141
III. Экзоэмиссия, сопровождающая физико-химические процессы: адсорбцию и окисление, десорбцию, катализ, фазовые превращения	2143
IV. Экзоэмиссия и механохимия	2152
V. Эмиссия, вызванная действием ионизирующих излучений. Экзоэмиссионная дозиметрия	2156
VI. Физико-химическая природа экзоэмиссии	2160
VII. Перспективы использования экзоэмиссии в научных исследованиях и в технике	2162

I. ПРОБЛЕМА ЭКЗОЭМИССИИ

Экзоэмиссия представляет новый вид испускания отрицательных зарядов — медленных электронов и ионов — наряду с термоэмиссией, автоэмиссией, фото- и вторичной эмиссией. В отличие от известных ранее видов эмиссии, она проявляется после различных воздействий на твердое тело, вызывающих образование возбужденных состояний, и обладает значительной инерционностью. При последующем нагревании в доричардсоновской области эмиссия обнаруживает ряд пиков, характеризующих энергетический спектр уровней локализации зарядов на поверхности.

Возбуждение эмиссии может осуществляться либо за счет физико-химических превращений в приповерхностных слоях, сопровождающих процессы адсорбции (десорбции), окисления, коррозии, катализа, фазовые превращения и т. д., либо в результате внешних воздействий — механических, радиационных и др. Поскольку экзоэмиссия происходит при невысоких температурах, испускающая поверхность может считаться термодинамически неравновесной и сохраняющей свою предысторию. Вследствие этого открываются перспективы использования экзоэмиссии для исследования физико-химических процессов на поверхности.

Подробные исследования этого эффекта начались с работ Крамера в 1950 г.¹. Несмотря на появление значительного числа работ, особенно в последние годы², экзоэмиссия продолжает оставаться малоизученным явлением, которым занимается лишь весьма ограниченный круг физиков.

В настоящее время отсутствует теория, позволяющая с единой точки зрения объяснить эмиссию с металлов и неметаллических кристаллов, полупроводников и диэлектриков. Крамер¹ предположил, что в резуль-

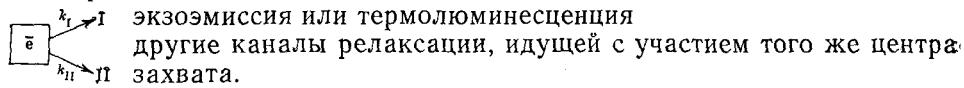
тате механических воздействий на поверхности металлов возникает аморфная фаза (слой Бейлби), и эмиссия является следствием экзотермических превращений при ее рекристаллизации. Эта гипотеза оставлена, однако описанный Крамером эффект назван «экзоэлектронной эмиссией» (I Международный симпозиум, Инсбрук, 1957 г.)³. К сожалению, существует путаница в терминологии, и отдельные виды проявления экзоэмиссии называют «хемоэмиссией»⁴, стимулированной эмиссией⁵, сорбционной эмиссией⁶, низкотемпературной эмиссией⁷. Такое положение лишь осложняет разработку единого механизма этого явления и препятствует взаимопониманию между научными коллективами, занимающимися проблемой экзоэмиссии.

Для объяснения экзоэмиссии с металлов была предложена гипотеза⁸, согласно которой испускание электронов происходит за счет теплоты адсорбции активных газов, и пики термостимулированной эмиссии соответствуют центрам с различным адсорбционным потенциалом.

В наибольшей степени исследован вопрос о природе эмиссии с ионных кристаллов — кристаллофосфоров и окрашенных щелочных галогенидов, для которых достаточно хорошо разработаны схемы энергетического распределения электронных уровней. Большинство работ в этой области основано на найденной экспериментально аналогии в явлениях экзоэмиссии и люминесценции и направлено на изучение физического аспекта этого явления^{1, 9–12}. Согласно наиболее общей схеме Бохуна — Нассенштейна^{10, 12}, электроны, заброшенные в зону проводимости при возбуждении, локализуются на неглубоких уровнях захвата. После снятия возбуждения за счет тепловой энергии происходит постепенное опустошение уровней локализации с выходом электронов через зону проводимости за пределы кристалла — наблюдается послеэмиссия, или, при попадании электронов на уровни активатора, послесвечение (фосфоресценция). Затухающая послеэмиссия часто происходит только при стимуляции светом, в этом случае эмиссию называют фотостимулированной. В ряде работ полагают¹³, что термостимулированная (ТСЭ) и фотостимулированная эмиссия (ФСЭ) представляют два явления, происходящие по разным механизмам, и их следует рассматривать отдельно.

Явления послеэмиссии обусловлены процессами релаксации возбужденных состояний и, в общем случае, могут быть описаны суммой экспонент или эмпирическим законом $I \sim I_0 t^{-n}$, где $n \approx 1$. При равномерном повышении температуры происходит опустошение более глубоких уровней — наблюдается термостимулированная эмиссия с набором максимумов, соответствующих уровням локализации различной глубины. Для анализа энергетического спектра уровней захвата используют математический аппарат теории люминесценции, развитый Рендаллом и Уилкинсом¹⁴. При математической обработке кинетики экзоэмиссии обычно рассчитывают глубину уровней локализации (точнее, энергию активации выхода электронов) и предэкспоненциальный множитель. Весьма обстоятельный критический обзор работ, касающихся кинетического анализа явлений экзоэмиссии дан в¹⁵. Авторы отмечают недостатки математического аппарата теории люминесценции (Рендалла — Уилкинса, Лущика и др.) и его модифицированных вариантов в применении к расчетам глубины уровней локализации экзоэлектронов^{14, 16}. Предложена методика анализа сложных спектров термостимулированной эмиссии для случая наложения нескольких неразрешенных пиков. Показана возможность разделения пиков ТСЭ и определения их параметров. Аналогичные задачи решаются в теории термolumинесценции и при анализе спектров термодесорбции.

Исходя из общих «физических соображений», авторы¹⁵ рассматривают экзоэмиссию как один из возможных каналов релаксации возбужденных твердых тел. Ниже приведена предложенная ими упрощенная схема релаксации:



По результатам неизотермических экспериментов, принятых при исследовании термостимулированной эмиссии, термolumинесценции и др., предложен метод обработки экспериментальных данных¹⁷, позволяющий определить параметры двух процессов, участвующих в схеме. Даны рекомендации для расчетов кинетики релаксационных процессов на ЭВМ (программирования). Авторы отмечают, что при этом корректное определение кинетических параметров по любому из описанных в литературе методов возможно лишь при учете многоканальных процессов в релаксации. Предлагаемые математические модели, согласно¹⁵, представляют интерес для построения физической картины релаксации; они подробно разобраны в¹⁵ и поэтому в настоящем обзоре не рассматриваются.

Термостимулированная эмиссия происходит за счет термического освобождения отрицательных зарядов в доричардсоновской области, когда энергия электронов в состоянии термодинамического равновесия недостаточна для преодоления поверхностного потенциала. Фотостимулированная эмиссия происходит при воздействии света с длиной волны, превышающей красную границу фотоэффекта. Таким образом, рассматриваемые явления наблюдаются в области стимулирующих воздействий ниже пороговых значений термо- и фотоэмиссии, и одним из центральных вопросов теории является происхождение энергии, необходимой для выхода электронов.

Авторами^{18, 19} предполагается, что энергия для выхода электронов поставляется за счет процессов электронно-дырочной рекомбинации при межзонных переходах («Оже-рекомбинации»). Эта энергия, например, по экситонному механизму, передается электронам, локализованным на неглубоких уровнях захвата вблизи поверхности. Согласно¹⁹, испускается лишь высокоэнергетическая компонента максвелловского распределения электронов проводимости (по терминологии автора¹⁸ — «*Maxwell-tail-theory*»). Отмечается, что «Оже-механизм» справедлив лишь для диэлектриков, где ширина запрещенной зоны превосходит сродство кристалла к электрону, но не объясняет эмиссию с полупроводников.

Бохун¹⁴, считая ТСЭ квазистационарным процессом, комбинирует уравнения термоионной эмиссии и термolumинесценции и получает выражения, описывающие экспериментальные данные для эмиссии с окрашенных или активированных щелочных галогенидов.

Математические модели для расчета кинетики экзоэмиссии, основанные на самых общих физических понятиях, согласно¹⁵, дают возможность определения энергетического спектра ловушек на поверхности; при этом роль поверхностного потенциала в явлениях экзоэмиссии не обсуждается. Математический аппарат теории Бохуна¹⁴ представляет процессы выхода электронов как преодоление поверхностного потенциала. Роль работы выхода (сродства к электрону) рассматривалась теоретически и в ряде других работ²⁰, однако экспериментальные результаты, касающиеся влияния поверхностного потенциала на параметры экзоэмиссии, противоречивы.

В²¹ было установлено, что максимумы интенсивности термостимулированной эмиссии с некоторых металлов соответствуют минимальным значениям работы выхода, и экзоэмиссия предложена²² как метод определения поверхностного потенциала. В опубликованных недавно работах^{23, 24} не найдено однозначного соответствия между параметрами экзоэмиссии и работой выхода электрона: увеличение эмиссионной способности может происходить как при уменьшении, так и при увеличении работы выхода электрона. Полученные результаты заставляют с еще большей осторожностью подходить к интерпретации результатов исследования экзоэмиссии с точки зрения зонной модели твердого тела. Приведенный анализ имеющихся данных показывает, что основные параметры экзоэмиссии (константы затухания, число и положение пиков на температурных кривых, характеризующих спектр энергетических состояний на поверхности) не определяются природой эмиттирующего вещества — шириной запрещенной зоны, типом проводимости, природой химической связи, будь то полупроводники или диэлектрики, металлы, окислы, соли²⁵.

Известно, что ввиду наличия нескомпенсированных связей поверхность реального твердого тела всегда покрыта адсорбционными слоями, в первую очередь, воды. Поскольку эмиссия происходит из неглубоких приповерхностных слоев, адсорбционная пленка должна играть существенную роль в эмиссионных процессах. В²⁶ предложена феноменологическая теория происхождения экзоэмиссии, основанная на рассмотрении физико-химических процессов, сопровождающих образование и релаксацию возбужденных состояний в приповерхностных слоях при наличии адсорбционных пленок.

В настоящем обзоре рассмотрен химический аспект экзоэмиссии. Обсуждены различные виды проявления эмиссии, сопровождающей физико-химические процессы на поверхности или возникающей в результате внешних воздействий. Результаты рассматриваются с единой точки зрения физико-химических превращений, сопровождающих процессы релаксации в нарушенном приповерхностном слое.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ввиду малых токов (10^{-17} — 10^{-19} а) экзоэмиссию исследуют в режиме счета отдельных импульсов. В качестве детекторов используют счетчики Гейгера или вторичные электронные умножители (ВЭУ) в комплекте со стандартной радиометрической аппаратурой²⁶. Поскольку энергии экзоэлектронов малы (от десятых долей до нескольких эВ), электроны не проникают через слюдяное окошко и эмиттер необходимо помещать внутрь счетчика. Конструкция специальных счетчиков такого типа описана в²⁷. Некоторые исследователи работают с закрытыми счетчиками, прикладывая перед входным окошком ускоряющее напряжение²⁸. Более удобны и надежны в работе газопроточные счетчики. Рабочее плато (500 в) практически не меняется при повышении температуры до 400° С²⁹. Существенным усовершенствованием в работе счетчиков является приложение ускоряющего потенциала к сетке над образцом; это не только повышает чувствительность, но и уменьшает разброс данных.

При работе с газонаполненными счетчиками не представляется возможным исследовать роль в экзоэмиссии физико-химических факторов, обусловленных адсорбционно-десорбционными, каталитическими и другими процессами. Развитие химического аспекта экзоэмиссии стало возможным после разработки вторично-электронных умножителей откры-

того типа и использования техники высокого и сверхвысокого вакуума. Методика физико-химических исследований, разработанная в^{25, 30, 31}, состоит в специальной «очистке» эмиттера в условиях высокого или сверхвысокого вакуума и моделировании эмиссионно-активной поверхности с помощью адсорбции соответствующих газов и паров в контролируемых условиях.

Для анализа структурных изменений при механических воздействиях используют метод авторадиографии, основанный на известном эффекте Рассела^{32, 33}. Этот метод не пригоден для исследований в вакууме и обладает малой чувствительностью. Изображение структуры поверхности высокого качества было получено после разработки канальных умножителей. Микроканальные пластины, представляющие систему плотноупакованных канальных умножителей, позволяют получить прямое изображение эмиттирующей поверхности. На основе микроканальных пластин разработан экзоэмиссионный микроскоп^{34, 35}.

Исследования в вакууме с использованием вторично-электронного умножителя при наложении отклоняющего магнитного поля позволили установить, наряду с эмиссией электронов, испускание отрицательных ионов^{36–38}; ионная компонента обнаружена только при измерениях ТСЭ с веществ, содержащих адсорбционные слои. В связи с этим мы считаем целесообразным заменить общепринятый термин «экзоэлектронная эмиссия» термином «экзоэмиссия».

В последнее время появилось значительное число работ, посвященных изучению распределения экзоэлектронов по энергиям. Средняя энергия электронов, которые испускаются после растирания наждачного порошка — 0,65 эв³⁹. Наиболее вероятная энергия электронов для послеэмиссии с BeO, вызванной электронной бомбардировкой — 0,1 эв⁴⁰. Для фотостимулированной эмиссии с K_2SO_4 найдено максвелловское распределение электронов со средними значениями энергии, составляющими десятые доли эв⁴¹. Отмечено, что энергия электронов зависит от величины ускоряющего потенциала, степени заряжения образца в результате эмиссии, энергии оптической стимуляции, температуры и присутствия адсорбционных слоев. Специальным вопросом влияния заряжения поверхности образца, происходящего как при возбуждении, так и за счет процессов эмиссии, на энергетическое распределение экзоэлектронов посвящена работа⁴².

Для термостимулированной эмиссии с $BaSO_4$ ($t_{\max} = 160^\circ C$) среднее значение энергии эмиттируемых электронов составляло 1,1 эв, лишь 10% электронов имели энергию 2,7 эв, 1% — 5 эв и 0,1% — >8 эв⁴³. Для ТСЭ с керамических образцов BeO средние значения энергии экзоэлектронов составляли 0,5 эв⁴⁴. Энергетическое распределение зависело от технологии производства керамики; при $t_{\max} = 250^\circ C$ максимальные значения энергии электронов менялись от 1,5 до 16 эв. Еще большие значения энергий (до 80 эв) найдены⁴⁵ для термостимулированной эмиссии с поверхности окисленного кремния. Следует отметить, что столь высокие значения энергии электронов не могут быть достигнуты, например, в результате экзотермических химических реакций, процессов Оже-рекомбинации или испускания высокозергетической компоненты максвелловского распределения, т. е. не могут быть поняты на основе имеющихся моделей происхождения экзоэмиссии^{18, 19}. Для объяснения высоких энергий электронов предложена теория⁴⁵, предполагающая возможность их ускорения в сильном поле двойного электрического слоя диэлектрика — окисла, покрывающего полупроводник. Возможно, однако, что найденные авторами высокие энергии электронов обусловлены методическими погрешностями.

В⁴⁶ при изучении ТСЭ с образцов LiF показано, что максвелловское распределение экзоэлектронов по энергиям имеет место лишь при температурах $\leq 100^\circ\text{C}$; с повышением температуры наблюдаются отклонения от максвелловского закона. Авторы отмечают, что к интерпретации результатов измерений энергии, полученных в приближениях уравнений термоионной эмиссии, следует относиться с осторожностью. Исследования энергетического распределения экзоэлектронов с поверхности алюминия (ТСЭ)⁴⁷ также показали, что средние значения энергии и их температурная зависимость не согласуются с моделями экзоэмиссии, основанными на зонной теории, и приближениях термоионной эмиссии.

III. ЭКЗОЭМИССИЯ, СОПРОВОЖДАЮЩАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

1. Эмиссия при адсорбции и окислении металлов

В настоящее время исследованиями в условиях высокого и сверхвысокого вакуума твердо установлено, что атомарно-чистые поверхности металлов и полупроводников не обладают экзоэмиссионной способностью⁴⁸⁻⁵⁰. При впуске активных газов, особенно кислорода и паров воды, наблюдается интенсивная эмиссия отрицательных зарядов. Установлено, что для протекания эмиссии, сопровождающей адсорбцию и окисление, необходима фотостимуляция⁴⁸, однако в некоторых работах эта эмиссия обнаружена в темноте⁵¹.

Свежеобразованный слой алюминия в вакууме ($p \approx 10^{-7}$ мм рт. ст.) не эмиттирует электроны. При впуске кислорода ($p \approx 10^{-5}$ мм рт. ст.) возникает эмиссия, затухающая во времени⁵²; для возбуждения эмиссии необходимо непрерывное попадание на поверхность молекул кислорода. Эмиссия при адсорбции кислорода на пленке никеля, напыленного в условиях ультравакуума ($p \approx 10^{-10}$ мм рт. ст.), исследована в⁵³. Каждый последующий впуск кислорода сопровождается всплеском эмиссии, «выход» которой составлял 10^{-10} электрон/молек. При комнатной температуре интенсивность эмиссии сначала уменьшается, а затем снова нарастает, причем число эмиттированных электронов сильно зависит от интервала времени между последовательными дозами кислорода. Наблюдаемые явления объясняются постепенным внедрением адсорбированных молекул в решетку, которое заканчивается в течение нескольких минут; по приближенным оценкам, поглощается два монослоя кислорода. Подобные процессы происходят при поглощении кислорода атомарно-чистой поверхностью вольфрама и меди⁵³.

В работах^{48, 49, 54} атомарно-чистую поверхность металла создавали, освобождая ее от окисла фрезеровкой. В результате впуска кислорода при определенном давлении ($5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) на поверхность цинка, защищенную стальной щеткой, возникает эмиссия, интенсивность которой проходит через максимум⁵⁴. Аналогичный результат получен для цинка и алюминия в условиях сверхвысокого вакуума⁴⁹. Давление остаточного газа существенно влияет на два фактора: на интервал времени, прошедшего после зачистки поверхности до появления максимума, и на его интенсивность (рис. 1). После проявления максимума эмиссия спадает по экспоненциальному закону; при остаточном давлении $p \approx 1 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. ни темновая, ни фотостимулированная эмиссия не наблюдались в течение 10 минут. Сопоставление времени, необходимого для появления максимума эмиссии τ'_{\max} , и времени, необходимого для образования монослоя τ'' , показало, что τ'_{\max} превышает τ'' в 10^3-10^4 раз. Результаты рассмотрены с учетом механизма окисления

металлов Кабрерра — Мотта, и сделан вывод, что экзоэмиссия связана не с актом адсорбции, но с более медленным процессом — начальной стадией окисления. Сдвиг границы фотоэффекта в длинноволновую область при адсорбции и окислении, согласно^{48, 49}, происходит за счет уменьшения работы выхода фотоэлектронов из образующегося окисного слоя, хотя соответствующих измерений ϕ не проводили.

Одновременные исследования фотостимулированной эмиссии и поверхности потенциала при окислении металлов проводили в⁵⁵. Поверхность зачищали на воздухе, эмиссию регистрировали открытым пропорциональным счетчиком. В начальной стадии окисления падению

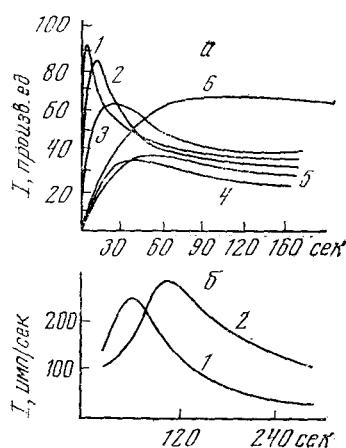


Рис. 1

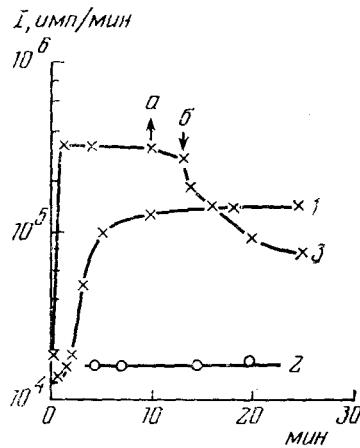


Рис. 2

Рис. 1. Изменение со временем интенсивности ФСЭ: *а* — с поверхности Zn после зачистки при разных давлениях остаточного газа⁴⁹: 1—5, 2—3, 3—2, 4—1, 5—0,7, 6—0,2 мм рт. ст., *б* — с поверхности Al после механического воздействия ударным нагружением⁶⁰: 1 — 1, 2 — 4 мин

Рис. 2. Изменение интенсивности ФСЭ с поверхности Al со временем после зачистки в атмосфере: 1 — H_2O ($7,5 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст.), 2 — O_2 ($8 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст.), 3 — H_2O ($1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.), *а* — откачка, *б* — впуск O_2 ($4 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.)⁵⁶

интенсивности ФСЭ (*I*) во времени соответствовало увеличение поверхностного потенциала ϕ , а при дальнейшем нарастании окисного слоя эмиссия возрастала и проходила через максимум; соответствие между величинами *I* и ϕ нарушалось. Ввиду того, что описанные эксперименты проводили в неконтролируемых условиях, полученные результаты трудно интерпретировать, в частности не представляется возможным учесть роль адсорбированной воды и кислорода.

Измерения ФСЭ и поверхностного потенциала в контролируемых условиях при очистке поверхности алюминия в ультравакууме проводили в⁵⁶. При остаточном давлении $p < 10^{-5}$ мм рт. ст. интенсивность эмиссии после зачистки поверхности проходила через максимум, как и в^{49, 54}. В ультравакууме ($p \approx 10^{-10}$ мм рт. ст.) даже при очень интенсивной механической обработке ФСЭ не была обнаружена. Эмиссия не появлялась и в течение нескольких часов после впуска кислорода ($p \approx 10^{-4}$ мм рт. ст.). Оказалось, что для появления ФСЭ необходимо присутствие адсорбированной воды. На рис. 2 приведено изменение «трибофотостимулированной» эмиссии с поверхности алюминия в атмосфере

паров воды и кислорода. В первом случае эмиссия увеличивается до некоторого предельного значения; при последующем впуске кислорода происходит снижение ее интенсивности. Авторы⁵⁶ считают, что в случае металлов, покрытых адсорбционными слоями толщиной в несколько Å, ФСЭ представляет собой фотоэмиссию электронов из металла; при этом сдвиг границы фотоэффекта происходит за счет изменений работы выхода в присутствии адсорбированных молекул. Сделанное заключение подтверждено прямыми измерениями фотоэлектрической работы выхода по методу Фаулера: впуск воды вызывал понижение величины φ от 4,5 до 3 эв и приводил к появлению эмиссии при освещении красным светом.

На основании описанных экспериментов сделан и второй принципиальный вывод⁵⁶: дефекты структуры, созданные механической обработкой, в отсутствие адсорбционных слоев не образуют центров эмиссии. Это положение согласуется с данными⁴⁸ и доказывает несостоительность точки зрения на природу экзоэмиссии с деформированных металлов некоторых исследователей, не учитывающих решающей роли физико-химии поверхности в процессах испускания экзоэлектронов⁵⁷⁻⁶⁰.

2. Термостимулированная эмиссия при десорбции

Для большинства исследованных веществ — металлов, элементарных полупроводников, окислов, ионных кристаллов (солей), наблюдается явление «самовозбуждающейся» эмиссии: нагревание исходных образцов без какого-либо предварительного внешнего воздействия (возбуждения³) приводит к появлению пиков на температурных кривых. Эти эффекты особенно четко проявляются в том случае, если исследуемые вещества подвергаются предварительной обработке, приводящей к гидратации поверхности. Интенсивная ТСЭ наблюдается после смачивания водой металлов⁶¹, травления полупроводников³⁷, гидратации щелочных галогенидов^{36, 62} и т. д.

Исходные металлы⁶¹, которые не обнаруживали эмиссии, смачивали водой, высыпывали и нагревали в линейном режиме на воздухе при регистрации зарядов открытым счетчиком. Кривые «самовозбуждающейся» ТСЭ ($t_{\max} = 295^\circ\text{C}$ для Al, 225°C для Fe, 225 и 270°C для Cu) сопоставлены с полученными для этих же образцов после механической зачистки. Установлено хорошее совпадение температурного положения пиков, однако интенсивность максимумов для металлов, смоченных водой, была существенно выше. Для образцов германия, подвергнутых механической обработке и смоченных водой, температурное положение пиков менялось в интервале от 240 до 360°C в зависимости от длительности воздействия воды, т. е. от глубины гидратации. Сделано заключение⁶¹, что параметры экзоэмиссии не являются константами вещества, а определяются способом предварительной обработки. За происхождение эмиссии с металлов ответственны процессы, протекающие в окисной пленке. При дегидратации в окисле происходят структурные изменения, приводящие к образованию уровней захвата (центров эмиссии).

Прямыми опытами, проведенными в вакууме, установлено^{30, 63-65}, что при нагревании сильно гидратированных окислов, таких, как Al_2O_3 , MgO , синтетические цеолиты и др., при определенных температурах (140 — 160 , 280 , 360°C) увеличение интенсивности ТСЭ сопровождается сильным газовыделением. Позднее эти результаты были проверены и подтверждены в¹⁵. Параллельные исследования термостимулированной эмиссии и термодесорбции с одновременным конденсационным или

масс-спектрометрическим анализом привели к выводу, что причиной самовозбуждающейся эмиссии является десорбция воды. Расчет показал, что на $\sim 10^6$ десорбированных молекул испускается один электрон. На рис. 3 приведены результаты исследований ТСЭ и скорости термодесорбции с окиси магния 64 . Специальные опыты, проведенные нами⁵⁰ в условиях ультравакуума (10^8 — $5 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.), показали, что наблюдаемые эффекты не являются следствием «паразитных» сигналов, возникающих в детекторе в результате газовыделения, как полагают авторы¹⁵.

Бохун, автор наиболее общепринятой теории экзоэмиссии, основанной на зонной модели¹⁴, отмечает, что некоторые результаты не укладываются в рамки этой концепции. Так, для исходных щелочных галогенидов, не содержащих центров окраски, наблюдали четко выра-

женные пики ТСЭ в области 230—430° С, особенно в том случае, если образцы были смочены водой, спиртом и др.⁶². Сделано предположение, что на поверхности кристалла, покрытого адсорбционной пленкой, протекают реакции, результатом которых являются эмиссии и де-

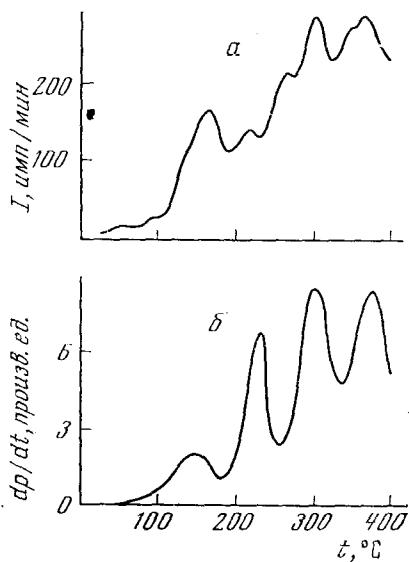


Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности «самовозбуждающейся» ТСЭ (а) и скорости термодесорбции (б) с поверхности MgO 64

Рис. 4. Связь между эмиссионной способностью и катализитической активностью: 1 — Pt/SiO_2 с разным содержанием Pt при парофазном гидрировании циклогексена⁶⁹ и 2 — $ZnS \cdot Cu$ с разным содержанием Cu при разложении метанола⁶⁸

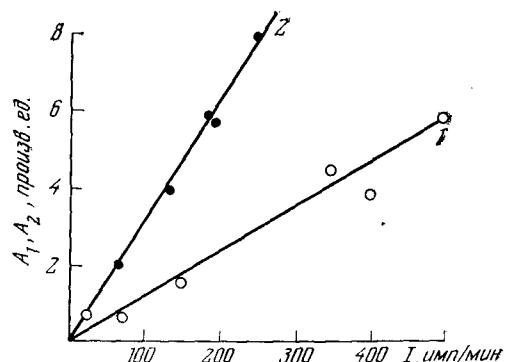


Рис. 4

сорбция как нейтральных, так и заряженных частиц. Однако, поскольку опыты проводили на воздухе при регистрации открытым счетчиком, высказанные положения не могли быть подвергнуты экспериментальной проверке. Исследованиями в вакууме при регистрации вторично-электронным умножителем с одновременным масс-спектрометрическим анализом показано³⁶, что «самовозбуждающаяся» ТСЭ с хлоридом натрия обусловлена десорбцией воды (в виде отрицательных ионов).

Таким образом, в настоящее время для веществ различных классов — металлов, полупроводников и диэлектриков — установлено, что эмиссия происходит не только в результате адсорбции с выделением энергии, но сопровождает и процессы десорбции, протекающие с ее по-

глощением. Эти явления не могут быть поняты с позиций имеющихся гипотез и нашли объяснение с точки зрения физико-химического механизма экзоэмиссии, развитого в²⁵ (см. также раздел VI).

Десорбция, являющаяся важной стадией активации многих адсорбентов и катализаторов, согласно рассмотренным данным, приводит к образованию возбужденных состояний, имеющих длительные времена релаксации, и это важно для понимания процессов формирования активной поверхности.

3. Экзоэмиссия и катализ

Согласно современным представлениям, гетерогенно-катализитические процессы протекают на активных центрах, где облегчен электронный обмен в системе катализатор — субстрат. Экзоэмиссия также происходит с небольшой доли поверхности — активных центров, где электроны слабо связаны; лишь $\sim 10^{-6}$ поверхностных атомов оказывается эмиссионноспособными. Поскольку эта эмиссия наблюдается в широком интервале температур, включающем температуры протекания гетерогенно-катализитических превращений (20—500° С), экзоэлектроны могут участвовать в катализитических реакциях. Исходя из этих соображений, уже в начальных стадиях исследований некоторые авторы указывали на возможную связь между эмиссией и катализом^{62, 66}. Были установлены определенные корреляции между каталитической активностью и эмиссионной способностью для веществ различных классов — металлов, полупроводников, нанесенных катализаторов^{67—69} (рис. 4). В этих работах, как и при использовании большинства физических методов исследования, катализ и экзоэмиссия изучались в разных условиях, и можно было сделать лишь косвенные выводы о причинах найденных корреляций.

В последнее время появились работы, в которых гетерогенно-катализитические реакции осуществлялись непосредственно в камере для измерений экзоэмиссии при одновременной регистрации эмиттируемых зарядов. В⁷⁰ исследовали экзоэмиссии с серебряного катализатора в ходе парциального окисления этилена. Показано, что интенсивность эмиссии в интервале 150—210° С пропорциональна скорости образования окиси этилена. При постоянной температуре (250° С) наблюдалась незатухающая эмиссия, сопровождающая окисление. Экзоэмиссия рассматривается при этом как термоэлектронная эмиссия с тонкого полупроводникового окисного слоя, для которого работа выхода понижена за счет адсорбции образующейся окиси этилена. Эту точку зрения авторы подтверждают тем фактом, что для меди, золота никеля и окиси железа, где происходит лишь полное окисление этилена, экзоэмиссия в ходе реакции не наблюдается.

Следует отметить, однако, что авторы⁷⁰ проводили опыты при регистрации эмиссии газонаполненным счетчиком, и компонент реакционной смеси — этилен — одновременно играл роль гасящего газа. При этом присутствие в атмосфере гасящего газа кислорода и образующихся паров воды могло нарушать работу счетчика и искажать результаты измерений.

Вторая работа⁷¹ посвящена исследованиям эмиссии, сопровождающей катализитические реакции окисления CO, H₂, NH₃ на нагретой платиновой проволоке. Опыты проводили в вакууме при парциальных давлениях реагирующих газов 10⁻⁶ мм рт. ст. Авторы пытались выяснить, является ли экзоэмиссия необходимой стадией гетерогенного окисления, или она лишь сопровождает катализитическую реакцию, но не ока-

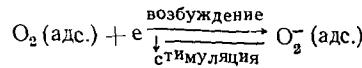
зывает на нее влияния. Оказалось, что увеличение или подавление эмиссионной способности платинового катализатора при наложении на него отрицательного потенциала сопровождается одновременным повышением или понижением скорости каталитического окисления. Отсюда сделано заключение, что экзоэлектроны принимают непосредственное участие в гетерогенно-катализитических реакциях. Предполагается, что найденные соответствия основаны на одной и той же лимитирующей стадии обоих процессов — стадии адсорбции, которая, согласно⁵³, сопровождается интенсивной эмиссией.

Наблюдаемые эффекты⁷¹ вряд ли можно отнести, однако, за счет участия в реакциях экзоэлектронов. Об этом свидетельствуют два основных фактора: достаточно высокие температуры протекания эмиссии и катализа ($\geq 800^\circ\text{C}$) и довольно большие токи ($\sim 10^{-8} \text{ а}$), не характерные для экзоэмиссии. Здесь речь идет, скорее, о ричардсоновской термоэмиссии с платиновой проволоки и изменениях ее интенсивности за счет увеличения или уменьшения работы выхода термоэлектронов при адсорбции кислорода, водорода и др.

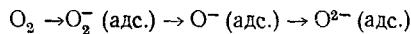
В^{72, 73} обнаружено и исследовано явление экзоэмиссии, сопровождающей каталитические превращения в адсорбционном слое в интервале 100—400°С, характерном для катализа. Изучены реакции каталитического окисления и распада на металлах, окислах-полупроводниках и ионных кристаллах. Постановка экспериментов основана на следующих исходных положениях. Известно, что энергия связи кислорода в поверхностном слое окислов в значительной мере определяет их каталитические свойства в реакциях окисления. На образцах с неоднородно связанным кислородом в реакциях принимает участие только «подвижный» кислород⁷⁴. С другой стороны, показано, что процессы термостимулированной эмиссии сопровождаются десорбцией активных газов и паров^{30, 31}. Анализ результатов многосторонних исследований привел к заключению, что центры эмиссии и десорбции образованы подвижными атомами кислорода поверхностного слоя окисла²⁵.

Окисление водорода и окиси углерода исследовано⁷³ на окислах с дырочным (NiO), электронным (ZnO) типами проводимости и на металле (Pt-чернь). Реакцию проводили в ячейке для измерений экзоэмиссии с одновременной регистрацией отрицательных зарядов вторично-электронным умножителем. Катализатор активировали в кислороде (400°C), и затем адсорбировали водород. Для платиновой черни уже при комнатной температуре наблюдалась эмиссия, спадающая во времени. Затухание описывалось суммой двух экспонент с временами релаксации $\tau_1 = 300$ и $\tau_2 = 3700$ сек. При этом происходила эмиссия не только электронов, но и ионов, наличие которых обнаружено при измерениях в отклоняющем магнитном поле. Последующее нагревание в линейном режиме как платины, так и NiO , приводило к появлению более или менее выраженных пиков эмиссии при температурах 130—150, 180—190 и 240—260°С. При повторном нагревании происходит изменение соотношения интенсивностей этих пиков, что свидетельствует о формировании активных центров в ходе реакции (рис. 5). Вывод о протекании каталитических реакций в данных условиях подтвержден результатами термодесорбционного анализа⁷³.

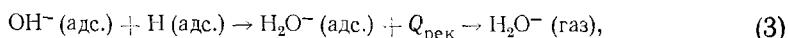
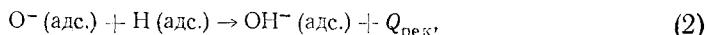
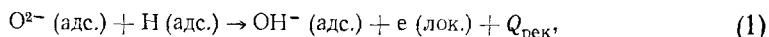
В соответствии с механизмом, предложенным в²⁵ и позднее в¹³⁴ для экзоэмиссии с окислов, пики ТСЭ обусловлены валентными превращениями в слое адсорбированного кислорода, например



Эти же формы кислорода являются реакционноспособными при гетерогенно-катализитическом окислении⁷⁴:



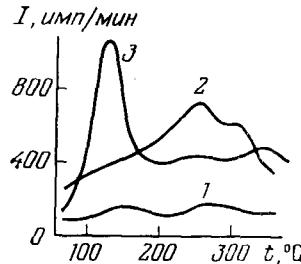
При взаимодействии заряженных форм кислорода с окисляемым веществом, согласно⁷⁴, происходит обратный переход электрона к катализатору. Из данных рис. 5 следует, что электроны, освобождающиеся в катализитическом акте, могут покидать поверхность («экзоэмиссия»). Ниже приведен возможный механизм реакции⁷³:



Выход электронов за пределы кристалла осуществляется за счет энергии рекомбинации ионов и радикалов^{25, 73}. Подобный механизм окисления, однако, без учета электронных переходов предложен в⁷⁵.

Аналогичные результаты получены при исследованиях экзоэмиссии, сопровождающей каталитический распад в адсорбционном слое метанола (на порошкообразных Al_2O_3 и NaCl) и муравьиной кислоты (на

Рис. 5. Термостимулированная эмиссия с поверхности NiO : 1 — до впуска реакционной смеси, 2 — после впуска ($\text{H}_2 + \text{O}_2$); 3 — при последующем нагревании⁷³



моноцистальле NaCl)⁷². Установлено, что появление наиболее интенсивных максимумов при $t > 200^\circ\text{C}$ сопровождается образованием продуктов распада. Более мелкие низкотемпературные пики обусловлены флюктуационными процессами в адсорбционном слое («предкатализическое» состояние). Испускание отрицательных зарядов — электронов и ионов — в процессах каталитического распада в адсорбционном слое также объясняется с точки зрения радикального механизма экзоэмиссии, предложенного в²⁵. Образование радикалов в качестве промежуточных продуктов каталитического разложения спиртов экспериментально доказано в⁷⁶.

Оказалось, что при распаде метанола на гидратированной поверхности NaCl происходит смещение наиболее интенсивного пика ТСЭ в низкотемпературную область⁷⁷. Продукты диссоциативной адсорбции воды, особенно протоны, вследствие их большой подвижности могут служить переносчиками энергии в процессах поверхностной миграции и рекомбинации; этим и объясняется промотирующая роль воды. Поверхностная диффузия воды в ряде случаев играет определяющую роль в хемосорбции и катализе⁷⁸.

4. Термостимулированная эмиссия при фазовых превращениях

В 1950 г. впервые было показано¹, что фазовые превращения сопровождаются эмиссией отрицательных зарядов. Резкое возрастание эмиссии зарегистрировано при затвердевании сплава Вуда, при аллотропных превращениях модификаций хрома, селена и др. Предполагалось, что причиной эмиссии являются экзотермические процессы. Позднее эти исследования были развиты в⁷⁹⁻⁸¹. Экзоэмиссия обнаружена при переходе таллия из гексагональной в кубическую конфигурацию⁷⁹, при затвердевании висмута, кадмия и их сплавов⁸⁰, водных растворов аммиака⁸¹, при температурах, соответствующих структурным превращениям в жидким галлии⁸². Регистрацию проводили газонаполненным или открытым счетчиком. Подобный обзор работ по экзоэмиссии при фазовых превращениях дан в⁸³.

Авторы работ⁸⁰⁻⁸² подчеркивают, что для наблюдения экзоэмиссии в металлах и сплавах при фазовых превращениях необходима фотостимуляция, и полагают, что испускание зарядов обусловлено деформациями в окисной пленке и ее разрывом.

При исследованиях газонаполненным счетчиком обнаружена экзоэмиссия, сопровождающая затвердевание свинца ($t_{\max} = 235^\circ\text{C}$), олова ($t_{\max} = 235^\circ\text{C}$) и сплава Pb—Sn, соответствующего составу эвтектики ($t_{\max} = 180^\circ\text{C}$)⁸⁴. Эксперименты, проведенные в⁸⁵, показали, однако, что при регистрации в вакууме эмиссия, сопровождающая фазовые превращения, отсутствует. Имеющиеся данные о совпадении пиков ТСЭ с температурами аллотропных превращений также противоречивы. При изучении превращения слоев гексагональной модификации хрома, полученных электролитически, максимум ТСЭ был обнаружен при 230°C , тогда как точка фазового перехода находится при 180°C . Предполагается⁸⁵, что термостимулированная эмиссия происходит за счет процессов окисления.

В противоположность более ранним исследованиям^{84, 88}, в работе⁸⁷ для экзоэмиссии с олова и свинца пики найдены не только в процессах затвердевания, но и при плавлении, а для висмута максимум эмиссии обнаружен только при плавлении. Установлено, что в отсутствие окисной пленки эмиссия не происходит, и наиболее интенсивные пики ТСЭ наблюдаются при некоторой оптимальной толщине окисного слоя. Авторы⁸⁷ полагают, что фазовые переходы при затвердевании приводят к возникновению напряжений в окисном слое, которые снимаются за счет движения дислокаций. Аннигиляция дислокаций, несущих противоположные заряды, происходит с выделением фононов, энергия которых достаточна для освобождения электронов с уровней захвата.

Несмотря на неоднозначность полученных результатов и их интерпретаций, экзоэмиссию рекомендуют для определения температур фазовых превращений там, где они не могут быть установлены другими методами, например с помощью термического анализа. Авторы⁸⁸ определяли пределы растворимости цинка в алюминии (при $100-275^\circ\text{C}$). Эмиссию регистрировали газонаполненным счетчиком. Для серии сплавов разного состава установлено, что температурам распада твердого раствора (α) с выделением кристаллов (β) соответствуют пики ТСЭ. Результаты согласуются с данными растворимости цинка в алюминии, полученными другими методами.

Исследованы⁸⁹ процессы старения сплава Al—Mg—Si. На кривой затухания ФСЭ при постоянной температуре наблюдается максимум, отвечающий выпадению избытка фазы Mg_2Si из пересыщенного твер-

дого раствора. Этот всплеск эмиссии проявляется через 60 минут после начала «старения» и совпадает по времени с моментом выпадения Mg_2Si , найденным другими методами (например, методом электронной микроскопии). Сделан вывод, что экзоэмиссия является простым и весьма чувствительным методом исследования технологически важных процессов старения сплавов.

Изучению экзоэмиссии при фазовых превращениях II рода посвящены работы⁹⁰⁻⁹³. Метод экзоэмиссии применен для исследований γ — ε -превращений марганцевого аустенитного сплава и фазовых превращений I и II родов в железомарганцевых сплавах разного состава^{91, 93}. Эмиссию регистрировали в вакууме с помощью ВЭУ. Пики ТСЭ при нагревании и охлаждении отнесены к фазовым превращениям первого ($\varepsilon \rightleftharpoons \gamma$) и второго родов (например, переход антиферромагнитного аустенита в парамагнитный). Полученные результаты объясняют⁹² повышенной подвижностью дислокаций в точках фазовых переходов. Предполагается, что интенсивность пиков ТСЭ связана с «полнотой фазового превращения и количеством структурных дефектов»⁹³, и роль физико-химических процессов в окисных и адсорбционных пленках при этом не учитывается.

Исследованы магнитные превращения для никеля, хрома и покрывающих их окисных пленок^{92, 94, 95}. Эмиссию измеряли газопроточным счетчиком. Максимумы ТСЭ при одновременном освещении обнаружены при температурах, соответствующих точке Нееля для окислов (NiO и Cr_2O_3), покрывающих металл, и точке Кюри — для исходного никеля. Установлено, что основные параметры — температурное положение пика и интенсивность эмиссии — определяются толщиной окисного слоя. Сделано заключение, что метод экзоэмиссии может быть использован для изучения не только фазовых превращений, но и газовой коррозии металлов, и для решения проблемы образования защитных покрытий в виде тонких пленок металлов и диэлектриков.

Для образцов пиритов $Fe_{1-x}S$, вырезанных из куска минерала, наблюдали эмиссию при нагревании и охлаждении⁹⁶. Пики и точки перегиба на кривых приписаны полиморфным и магнитным превращениям в микрообластях кристалла с разным фазовым составом. Порошкообразные образцы не обнаруживали пиков эмиссии в тех же условиях. Предложено использовать метод экзоэмиссии для изучения степени гомогенности и состава сложных минералов там, где точки фазовых переходов сильно зависят от стехиометрии.

Изменения интенсивности эмиссии в точках фазового перехода, согласно⁹⁵, обусловлены процессами, происходящими на поверхности образца, например, образованием напряжений и трещин при пластических деформациях в окисной пленке за счет скачкообразных изменений коэффициентов термического расширения. Наблюдаемая эмиссия объясняется возможными локальными понижениями работы выхода вследствие выхода дислокаций на поверхность с последующими процессами адсорбции (фотосорбции) или гетерогенного катализа при взаимодействии эмиттера с гасящими парами счетчика и т. д.⁹⁵.

Таким образом, в настоящее время данные, касающиеся экзоэмиссии при фазовых переходах I и II родов в металлах и сплавах, противоречивы. В зависимости от предыстории образца, состояния поверхности пики ТСЭ могут совпадать или не совпадать с точками фазовых превращений; трудно поддается интерпретации эмиссия, наблюдалась при нагревании образцов, т. е. при фазовых превращениях, идущих с поглощением энергии.

Имеется две точки зрения на природу эмиссии при фазовых превращениях. Первая — базируется на рассмотрении только физических процессов. Пики эмиссии при нагревании некоторых ферриэлектриков, например, рассматривают⁹⁷ как результат «заполнения электронами ловушек и выделения электрической энергии при фазовых переходах». Вторая точка зрения, учитывающая роль физико-химических факторов, основана на твердо установленных экспериментальных фактах отсутствия экзоэмиссии с металлов и сплавов, лишенных окисного слоя^{85, 87}. Подробный анализ имеющихся данных приводит к заключению, что эмиссия, сопровождающая фазовые переходы, обусловлена совокупностью сложных физико-химических превращений в окисных и сорбционных пленках и может быть понята на основании физико-химической концепции, изложенной ниже (см. раздел VI)²⁵.

При исследованиях термостимулированной эмиссии, сопровождающей разложение некоторых солей, особенно кристаллогидратов, было обнаружено, что нагревание гидратированного сульфата хинина вызывало интенсивную эмиссию при 75—100° С; при охлаждении также наблюдали соответствующий пик эмиссии¹. Предполагается, что данные явления обусловлены отдачей и поглощением воды¹. Позже эти исследования были повторены^{98, 99}. Явления эмиссии и сопровождающей ее люминесценции отсутствовали, если сульфат хинина предварительно был обезвожен.

Более подробные исследования эмиссии с кристаллогидратов (сульфатов, хлоридов, карбонатов и др.) проведены в¹⁰⁰. Регистрацию зарядов проводили в вакууме с помощью ВЭУ. Во всех исследованных случаях отдача кристаллизационной воды сопровождалась эмиссией отрицательных ионов. При этом число пиков ТСЭ точно соответствовало количеству особых точек, связанных с распадом кристаллогидратов разного состава; максимумы ТСЭ, однако, оказались несколько сдвинутыми в область более высоких температур.

Экзоэмиссия обнаружена также при разложении некоторых соединений никеля¹⁰¹. Термостимулированную эмиссию регистрировали газонаполненным счетчиком при одновременном освещении. Пики ТСЭ соответствовали температурам разложения исходных соединений, что подтверждалось рентгеноструктурным анализом. Повторное нагревание обнаруживало для всех соединений один и тот же максимум при 230° С, который отнесен к фазовому переходу в закиси никеля (точка Нееля). Автор¹⁰¹ считает, что описанный метод позволяет исследовать кинетику термического разложения химических соединений и анализировать продукты распада.

IV. ЭКЗОЭМИССИЯ И МЕХАНОХИМИЯ

1. Металлы

Для металлов наибольший интерес представляет экзоэмиссия, вызванная именно механическими воздействиями. Это связано с возможным использованием экзоэмиссии для исследования деформаций, процессов механической обработки деталей машин, усталостной прочности материалов и т. д. Работы в этой области посвящены эмиссии, вызванной пластическими и другими деформациями, трением, фрезеровкой, пескоструйной обработкой и др.^{1, 26, 48, 58, 59, 102}. При этих способах возбуждения существенна роль образования дислокаций и точечных дефектов (вакансий), их диффузии, аннигиляции. Одновременно происхо-

дят и вторичные поверхностные процессы — разрыв окисной пленки и десорбция, а также адсорбция и окисление, в значительной мере обусловленные выходом дислокаций на поверхность.

С другой стороны, в последнее время интенсивно исследуется влияние физико-химии поверхности на механические (пластические) свойства металлов. Известны эффекты адсорбционного облегчения деформаций, объяснение которых дано в ¹⁰³. Показано существенное влияние окисных и некоторых специальных покрытий на механические свойства металлов. Окисные и другие поверхностные образования приводят к возникновению энергетических барьеров, препятствующих выходу дислокаций; уменьшение высоты этих барьеров при полировке, травлении, адсорбции поверхностно-активных веществ облегчает деформации.

Имеются экспериментальные доказательства и того, что процессы адсорбции являются причиной деформаций в поверхностном слое: в зависимости от характера системы адсорбент — адсорбат и степени заполнения поверхности может происходить как расширение, так и сжатие ¹⁰⁴. Из изложенного следует, что явления экзоэмиссии, деформации и адсорбции (десорбции) неразрывно связаны, и их следует рассматривать одновременно.

В настоящее время имеется две основных, в определенном смысле противоположных, точки зрения на природу экзоэмиссии с деформированных металлов. Одни исследователи ^{105—108} считают, что процессы, определяющие эмиссию, протекают в окисных слоях. Другие авторы ^{57—59} утверждают, что кинетика эмиссии определяется процессами диффузии дефектов (дислокаций, вакансий), и эмиссия происходит за счет понижения работы выхода, вызванного деформациями.

В ^{105, 106} найдено количественное соответствие между степенью деформации и интенсивностью экзоэмиссии. Авторы ¹⁰⁶ предлагают следующий механизм эмиссии. Пластические деформации приводят к возникновению подвижных точечных дефектов (вакансий), которые мигрируют к поверхности и образуют уровни захвата в запрещенной зоне окисла. Возникающие дефекты являются центрами фото- и термостимулированной эмиссии. Существенная роль образования и миграции вакансий и дислокаций подчеркивается и в ^{57—59, 107—109}. Показано, что интенсивность эмиссии $I \sim e^n$, где n — степень деформации. После проведения экспериментов по эмиссии с деформированного алюминия, покрытого окисными пленками разной толщины, автор ¹⁰⁷ пришел к выводу, что эмиссия происходит из заряженных трещин в окисле. Эта модель аналогична предложенной ранее ¹¹⁰. Показано ¹¹¹, что интенсивность эмиссии при деформации существенно увеличивается в присутствии влаги в атмосфере гасящих паров счетчика. Предполагается, что влага нейтрализует препятствующее выходу электронов сильное электрическое поле, возникающее поперек трещин. Результаты, полученные со счетчиком Гейгера, были подтверждены опытами в вакууме при регистрации ВЭУ ¹¹².

В других работах ^{57—59} предполагается, что экзоэмиссия определяется дефектностью и характером элементарных актов деформации, зависящими от природы самого металла. Авторы считают, что «деформационное возбуждение» обладает определенной спецификой, и сопровождающее его испускание электронов следует рассматривать как самостоятельный вид эмиссии. Имеются многочисленные экспериментальные факты, свидетельствующие о несостоятельности этих утверждений. Теоретически трудно также обосновать существование в проводящем металле уровней локализации, обеспечивающих длительные времена релаксации возбужденных состояний, ответственных за экзоэмиссию ^{48, 114}. Показано, например ^{25, 48}, что параметры экзоэмиссии не зависят от спо-

соба возбуждения. При деформации эмиссия всегда нарастает до определенного предела, после чего наблюдается экспоненциальный спад (рис. 1). Аналогичный ход кривой с максимумом имеет место при впуске активных газов на атомарно-чистую поверхность металла⁴⁹ и объясняется явлениями адсорбции и окисления. В доказательство того, что экзоэмиссия при деформации обусловлена исключительно образованием структурных дефектов, авторы¹¹³ приводят результаты опытов в ультравакууме, где наблюдали ФСЭ при растяжении алюминия, и придают им принципиальное значение. При этом не учитывается, что в принятых условиях обработки (обезгаживание при 400°С) не получается атомарно-чистой поверхности и наблюдавшаяся эмиссия обусловлена деструкцией окисного слоя. Показано^{48, 56}, что в случае атомарно-чистой поверхности механическая обработка в условиях ультравакуума не вызывает возникновения ни фото-, ни термостимулированной эмиссии.

В зависимости от толщины окисного слоя при деформации растяжением наблюдается либо ФСЭ, зависящая от давления остаточного газа (толщина слоя $d \leq 45 \text{ нм}$), либо темновая эмиссия ($45 \leq d \leq 230 \text{ нм}$)¹¹⁴. В первом случае ФСЭ аналогична наблюдавшейся при зачистке поверхности в⁵⁶ и обусловлена уменьшением работы выхода электронов за счет адсорбции воды. Во втором случае эмиссия обусловлена разрывом окисной пленки и происходит без фотостимуляции.

При расчете кинетики экзоэмиссии с деформированных металлов авторы^{115, 116} также учитывают процессы растрескивания окисной пленки, диффузии вакансий к поверхности и взаимодействие свежеобразованной поверхности с газами из окружающей среды с последующим окислением в противоположность⁵⁷⁻⁵⁹.

Экзоэмиссия при трении подробно рассмотрена в¹⁰². Авторы исследовали эмиссию в динамике при трении и после его прекращения в отсутствие и в присутствии смазочных материалов. Фотостимулированную эмиссию регистрировали открытым счетчиком на воздухе. Для разных сортов стали и чугуна интенсивность ФСЭ после прекращения трения проходила через максимум; для алюминия, химически более активного, наблюдали эмиссию, спадающую по экспоненте. Эти закономерности аналогичны найденным при деформациях^{57, 58} и при адсорбции активных газов на свежеобразованных поверхностях^{48, 56}.

Таким образом, кинетика экзоэмиссии при деформациях металлов, трении и адсорбции активных газов на свежеобразованных поверхностях определяется одними и теми же физико-химическими превращениями, сопровождающими процессы релаксации в нарушенном приповерхностном слое.

2. Неметаллические кристаллы

Для неметаллических кристаллов эмиссию, затухающую во времени, наблюдали после дробления и растирания¹. Исследовано значительное количество минералов, неорганических и органических кристаллов. Отмечено¹, что при дроблении в вакууме кристаллы приобретают значительный заряд, играющий существенную роль в наблюдаемых эффектах. Образование зарядов, сопровождающее эмиссию при раскалывании монокристаллов (LiF) было подтверждено недавно прямыми измерениями¹¹⁷. Плотность элементарных зарядов составляла 10^{10} см^{-2} . Механизм заряжения, однако, не ясен. Одно из возможных объяснений основано на модели образования «трибоплазмы», возникающей при расколе кристалла. Обнаружены высокие значения энергий эмиттированных

электронов; наибольшее число электронов имело энергию 20 кэв, тогда как максимальные наблюдавшиеся энергии составляли ≈ 120 кэв. Напряженность поля, рассчитанная по формуле $E = \sigma/\epsilon_0$, оказалась $\approx 10^5$ в/см, так что наблюдавшаяся эмиссия не является холодной («половой») эмиссией.

Независимо от работы¹, явления эмиссии отрицательных зарядов в процессах нарушения адгезионной и когезионной связей были исследованы и описаны в¹¹⁸. При этом обнаружена эмиссия быстрых электронов с энергией порядка нескольких кэв. Предполагается, что высокие энергии обусловлены ускорением электронов в сильных полях двойного электрического слоя, возникающего при нарушении контактов. Явление было названо «механоэмиссией». Механизм этих процессов, по-видимому, отличен от механизма экзоэмиссии медленных электронов. Следует подчеркнуть, однако, что пост-эффекты, представляющие релаксацию возбужденных состояний, возникающих при нарушении адгезионных и когезионных контактов, представляют собой экзоэмиссию. Об этом свидетельствует кинетика эмиссии, совпадающая с наблюданной после других способов возбуждения, малые энергии электронов и ряд других факторов.

Имеются указания на существенную роль дислокаций в явлениях экзоэмиссии с ионных кристаллов. Установлено¹¹⁹, что при расколе LiF образуются подвижные дислокации с длиной свободного пробега в несколько см. Предполагается, что эти дислокации переносят энергию возбуждения, созданного электронной бомбардировкой. Интенсивность термостимулированной эмиссии с LiF, вызванной рентгеновским излучением, растет с увеличением плотности дислокаций¹²⁰. Наблюдаемый эффект, согласно¹²¹, является следствием увеличения количества точечных дефектов за счет взаимодействия дислокаций. Термическая устойчивость F-центров (положение пика ТСЭ) определяется взаимодействиями точечных дефектов с дислокациями разного типа¹²¹. Авторы не учитывают возможных процессов радиационной и пост-радиационной адсорбции при возбуждении образцов на воздухе и регистрации эмиссии счетчиком. Выводы об отсутствии влияния адсорбционных слоев на экзоэмиссию с деформированных кристаллов (LiF), сделанные в^{122, 123}, являются недостаточно обоснованными, так как авторы не проводили специальной очистки поверхности, хотя и регистрировали эмиссию в условиях ультравакуума.

В¹²⁴ показано, что раскол монокристаллов щелочных галогенидов сопровождается заметным газовыделением. Оказалось, что дефекты структуры, созданные вибропомолом кварца, оказываются эмиссионноспособными только в присутствии адсорбированного кислорода (рис. 6)¹²⁵. При этом пик ТСЭ ($t_{\text{мак}} \approx 150^\circ\text{C}$) совпадает с максимумом скорости десорбции кислорода с подобных окислов¹²⁶.

Подробный анализ данных по экзоэмиссии, вызванной механическими воздействиями на металлы и неметаллические кристаллы, приводит к выводу, что наличие адсорбционных слоев играет при этом решающую роль.

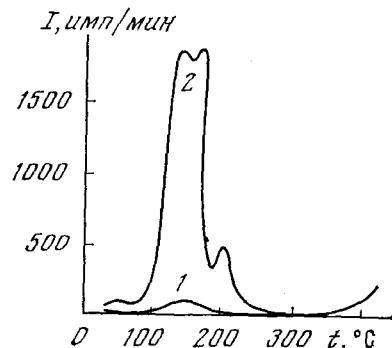


Рис. 6. Термостимулированная эмиссия с образца кварца после вибропомола в вакууме (1) и в атмосфере кислорода (2)¹²⁵

V. ЭКЗОЭМИССИЯ ПОСЛЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ ИОНИЗИРУЮЩИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

1. Металлы, полупроводники, окислы

При действии ионизирующих излучений, как и при механической обработке, экзоэмиссия с атомарно-чистых поверхностей металлов и полупроводников не возбуждается^{45, 46}. В связи с этим имеет смысл рассмотрение эмиссии только с реальных металлов и полупроводников, покрытых окисным слоем. Установлено¹²⁷⁻¹²⁹, что независимо от природы металла, пики термостимулированной эмиссии после возбуждения рентгеновским излучением лежат в одних и тех же интервалах температур 140—160 и 260—280° С. Эти же пики были обнаружены для алюминия⁴⁸ после других способов воздействия: фрезеровки, действия β -излучения. Сделано заключение, что экзоэмиссия возбуждается с уровнем захвата в окисном слое.

Для большого числа порошкообразных окислов, возбужденных электронной бомбардировкой, установлено, что пики ТСЭ расположены в тех же температурных интервалах, что и для металлов^{30, 127} (рис. 7). Число и соотношение интенсивностей пиков не зависит от природы окисла (полупроводники с электронным или дырочным типом проводимости, изоляторы), но определяются его предысторией. Эмиссионная способность окисла может быть существенно понижена термовакуумной обработкой и увеличена в результате адсорбции активных газов и паров.

В работе¹³⁰ установлено, что при адсорбции газов — доноров электронов (водород) эмиссионная способность Al_2O_3 , возбужденной рентгеновским излучением, увеличивается, тогда как при действии газов-акцепторов (N_2O , CO_2) она уменьшается. Предполагается¹³¹, что водород, адсорбированный в атомарной форме, образует мелкие донорные уровни, причем атомы водорода и дейтерия приводят к образованию донорных уровней разной глубины («изотопный эффект»). Авторы цитированных работ исходят из представлений зонной модели экзоэмиссии и электронной теории хемосорбции, полагая, что молекулы (атомы) адсорбированных газов создают донорные (акцепторные) уровни, увеличивая (уменьшая) концентрацию электронов проводимости, ответственных за экзоэмиссию.

Более подробные исследования для большого числа окислов показали, что эмиссионная способность, в отличие от электропроводности, не определяется донорной или акцепторной природой адсорбированных молекул (атомов): адсорбция кислорода — типичного акцептора электронов — на поверхности кремния, ZnO , ZnS , SiO_2 ^{25, 37, 132, 133}, BeO ¹³⁴ при-

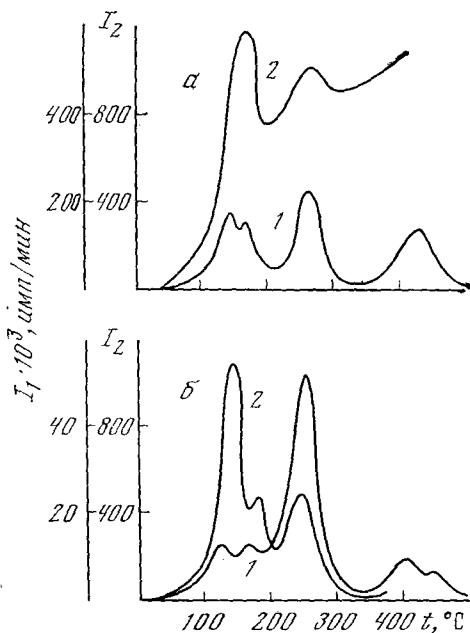


Рис. 7. Термостимулированная эмиссия после возбуждения электронной бомбардировкой: а — с поверхности алюминия¹²⁹ (1) и корунда³⁰ (2), б — с поверхности никеля¹²⁹ (1) и закиси никеля⁷³ (2)

сорбированный в атомарной форме, образует мелкие донорные уровни, причем атомы водорода и дейтерия приводят к образованию донорных уровней разной глубины («изотопный эффект»). Авторы цитированных работ исходят из представлений зонной модели экзоэмиссии и электронной теории хемосорбции, полагая, что молекулы (атомы) адсорбированных газов создают донорные (акцепторные) уровни, увеличивая (уменьшая) концентрацию электронов проводимости, ответственных за экзоэмиссию.

Более подробные исследования для большого числа окислов показали, что эмиссионная способность, в отличие от электропроводности, не определяется донорной или акцепторной природой адсорбированных молекул (атомов): адсорбция кислорода — типичного акцептора электронов — на поверхности кремния, ZnO , ZnS , SiO_2 ^{25, 37, 132, 133}, BeO ¹³⁴ при-

водит к увеличению эмиссионной способности. Зонная модель, учитываяющая роль в экзоэмиссии концентрации электронов проводимости и величины поверхностного потенциала, не может объяснить полученные результаты. Предполагается, что термостимулированная эмиссия происходит непосредственно с уровней захвата, образованных разными формами адсорбированного кислорода^{30, 133, 134}.

В опубликованной недавно работе¹³² установлено, что поверхностные состояния, ответственные за экзоэмиссию с окисленного кремния, возбужденного низкоэнергетическими электронами, образованы адсорбированным кислородом (O_2^-). Физическая модель явлений возбуждения и испускания экзоэлектронов основана на рассмотрении потенциальных кривых для возбужденного состояния отрицательно заряженной формы адсорбированного кислорода. Сделано заключение, что метод ТСЭ может дать ценную информацию о состоянии возбужденных адсорбированных молекул. Это представляет интерес как для фундаментальных, так и для прикладных исследований, особенно в области гетерогенного катализа.

2. Ионные кристаллы

Для ионных кристаллов — кристаллофосфоров и щелочных галогенидов — наиболее распространенным способом возбуждения является действие ионизирующих излучений. Для кристаллофосфоров и окрашенных щелочных галогенидов энергетические схемы распределения электронных уровней достаточно хорошо разработаны теоретически и исследованы экспериментально. Между явлениями экзоэмиссии и люминесценции найдена аналогия^{1, 9–11}, и именно это послужило основанием для разработки наиболее принятой зонной модели эмиссии. Экзоэмиссию, как и люминесценцию, можно возбудить коротковолновым светом, излучениями высоких энергий (электронной, ионной бомбардировкой, рентгеновским, β -излучением, действием тлеющего разряда и т. д.). После снятия возбуждения затухание послеэмиссии и послесвещения описывается одними и теми же законами. Нагревание часто приводит к появлению пиков ТСЭ и термolumинесценции в одних и тех же температурных интервалах. Считают¹¹, что в основе этой аналогии лежит общность элементарных физических процессов. Вместе с тем между явлениями люминесценции (объемный эффект) и экзоэмиссией (явление поверхностного характера) имеются и различия. Люминесценция связана с наличием атомов активатора, эмиссия же, согласно зонной схеме, не должна зависеть от их присутствия.

Опубликованы результаты, не укладывающиеся в рамки предложенной модели. Оказалось, например, что интенсивность послеэмиссии, возбужденной электронной бомбардировкой, зависит от концентрации активатора⁵². Не всегда наблюдается совпадение числа и температурного расположения пиков экзоэмиссии и люминесценции. Расхождение результатов различных авторов, а также сильная зависимость спектров термостимулированной эмиссии от технологии приготовления кристаллофосфоров¹³⁵ привели к заключению об участии поверхностных состояний в этих явлениях; природа этих состояний, однако, не рассматривалась.

Основными объектами одновременного исследования экзоэмиссии и люминесценции являются сульфиды, сульфаты и щелочные галогениды. Для сульфидов^{136, 137} не найдено корреляции между температурным положением пиков ТСЭ и ТЛ. Основываясь на результатах исследований в вакууме, автор¹³⁶ предположил, что в случае сульфида цинка термolumинесценция обусловлена присутствием уровней захвата в кристалле, а термостимулированная эмиссия происходит с уровней локализации в

адсорбционном слое (например, кислорода). Природа этого слоя, однако, не исследовалась.

В работах ^{67, 138, 139} экзоэмиссия с активированных сульфидов изучалась при регистрации как газонаполненным счетчиком, так и ВЭУ в вакууме. В первом случае оказалось, что активатор (Cu, Ag) существенно влияет на интенсивность и соотношение пиков ТСЭ ^{67, 138}. Найденная прямая связь между экзоэмиссией и катализитической активностью позволила заключить, что центры эмиссии — ионы активатора — являются либо центрами активированной адсорбции метанола, либо центрами катализа.

Для монокристаллов $ZnS \cdot Cu$, $ZnS \cdot Ag$, $ZnS \cdot Al$ ¹³⁹ после электронной бомбардировки обнаруживали пики ТСЭ в одних и тех же температурных интервалах: при 120—140, 160—180 и 220°С. Термовакуумная обработка и прогрев в атмосфере водорода существенно снижали интенсивность эмиссии, тогда как адсорбция кислорода, паров воды, метанола вызывали ее увеличение. Известно, что адсорбция газа-донара вызывает увеличение концентрации электронов проводимости полупроводника и понижение поверхностного потенциала, тогда как адсорбция кислорода действует в обратном направлении. Найденные закономерности приводят к выводу, что в противоположность предположению зонной модели экзоэмиссия с поверхности сульфида происходит без участия электронов проводимости, на параметры эмиссии не влияет и величина поверхностного потенциала.

Термостимулированная эмиссия с сульфатов исследована в ^{1, 9, 11, 135}. Эмиссию измеряли после возбуждения рентгеновским излучением при регистрации счетчиком или ВЭУ в вакууме после возбуждения электронной бомбардировкой. Данные, касающиеся положения пиков ТСЭ, ее корреляции с термolumинесценцией (ТЛ), противоречивы; дискуссионным является и участие активатора в образовании уровней локализации электронов на поверхности сульфатов. Эти противоречия связаны с различиями в технологии приготовления образцов ¹³⁵, способах и времени их хранения ¹⁴⁰, методах возбуждения и регистрации, которые существенно влияют на состояние адсорбционных слоев. В зависимости от предыстории для одного и того же образца могут наблюдаться как совпадения, так и расхождения в температурном положении пиков ТСЭ и ТЛ ¹⁴¹.

Корреляции явлений термостимулированной эмиссии и термolumинесценции наблюдаются в том случае, если в этих процессах участвуют молекулы газов и паров, адсорбированных в ходе технологической обработки, возбуждения эмиссии (радиационная адсорбция) или регистрации (пост-радиационная адсорбция гасящих паров счетчика). Люминесценция — явление объемного характера, и роль адсорбированных газов при этом обычно не рассматривается, хотя в случае дисперсных систем она может быть значительной. Лишь в последнее время появились работы, где показано, что люминесценция кристаллофосфоров стимулируется в результате адсорбции, в особенности кислорода и паров воды. Следует отметить исследования сравнительно новых явлений адсорбционных ¹⁴² и радикалolumинесценций ¹⁴³.

Экзоэмиссия с щелочных галогенидов, окрашенных ионизирующим излучением, явилась предметом подробных исследований ¹⁹. Предполагается, что максимумы ТСЭ соответствуют термическому распаду определенных центров окраски независимо от способа их создания (аддитивное электролитическое, фотохимическое окрашивание). Например, для $NaCl$ пик ТСЭ при 110°С объясняется термическим разрушением M -центров, при 280—290°С — разрушением F -центров. Подробный анализ имеющихся данных показывает, однако, что и для щелочных галогенидов технология приготовления, способ и время хранения образцов, а также метод воз-

буждения и регистрации (газонаполненный счетчик, ВЭУ в вакууме) играют значительно большую роль в явлениях ТСЭ, чем присутствие тех или иных центров окраски, природа и концентрация активаторов.

Установлено ³⁶, что интенсивность основных пиков ТСЭ с NaCl , отнесенных за счет термической ионизации центров окраски, резко снижается в результате термовакуумной обработки (при 400°C) и восстанавливается после гидратации образцов. Адсорбция активных газов и паров (водорода, окиси углерода, кислорода, паров воды и спирта) на поверхность NaCl , возбужденную электронной бомбардировкой, сильно активирует экзоэмиссию ¹⁴⁴.

Из изложенного следует, что дефекты, возникающие при действии ионизирующих излучений на щелочные галогениды (центры окраски), образуют центры эмиссии только в присутствии адсорбционных слоев.

3. Принципы экзоэмиссионной дозиметрии

В 1957 г. была впервые установлена пропорциональная зависимость интенсивности экзоэмиссии от дозы возбуждающей радиации для сульфата кальция ¹⁴⁵. Введение активатора (Mn) позволяет фиксировать весьма малые дозы радиации (0,1 мрад). На базе сульфата кальция были разработаны первые экзоэмиссионные дозиметры, основанные на регистрации как фото- ¹⁴⁶, так и термостимулированной эмиссии ¹⁴⁷. Отмечены следующие основные преимущества экзоэмиссионной дозиметрии: большие возможности вариации эмиттирующих материалов, их низкая стоимость, отсутствие светочувствительности до воздействия ионизирующих излучений, несложная технология обработки, возможность многократного использования и большая чувствительность к воздействию низкоэнергетической радиации.

Дальнейшие исследования возможностей использования экзоэмиссионных дозиметров и их серийного выпуска были продолжены в 1966—70 гг. В качестве материала для изготовления дозиметров использовали сульфаты, щелочные галогениды и особенно окись бериллия как исходные, так и активированные добавками металлов. Количество этих работ существенно возросло за последние три года. В США разработаны ТСЭ-дозиметры на основе BeO для индивидуального пользования, которые прошли длительные полевые испытания ¹⁴⁸. Эти дозиметры имеют определенные преимущества по сравнению с общепринятыми (например, люминесцентными) для прецизионных измерений малых доз низкоэнергетической радиации, особенно в смешанных полях излучения. Подробный обзор проблемы экзоэмиссионной дозиметрии приведен в ¹⁴⁹. Основные нерешенные вопросы, препятствующие серийному производству экзоэмиссионных дозиметров, — это стабильность и воспроизводимость показаний. Оказалось, что параметры эмиссии — число, температурное положение и интенсивность пиков — существенно зависят от технологии изготовления и способа хранения дозиметров ¹⁴⁸.

В ¹⁴¹ исследованы параметры термостимулированной эмиссии с образцов CaSO_4 , послуживших основой для разработки ТСЭ-дозиметров в СССР. Для активированных сульфатов обнаружен и исследован эффект «старения». Так, для исходного CaSO_4 , приготовленного плавлением, характерны высокотемпературные пики эмиссии; после длительного хранения на воздухе происходит изменение «заселенности» уровней захвата — преобладает низкотемпературный пик (140 — 160°C), характерный для всех исследованных металлов и окислов. Эксперименты по влиянию адсорбции на спектр ТСЭ показали, что эффект «старения» является следствием адсорбции воды.

Таким образом, проблемы стабильности работы весьма чувствительных и перспективных экзоэмиссионных дозиметров могут быть решены только при подробном исследовании физико-химии поверхности в условиях хранения и эксплуатации.

VI. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ЭКЗОЭМИССИИ

В²⁵ предложена феноменологическая теория, позволяющая с единой точки зрения физико-химических превращений описать и рассмотреть экзоэмиссию с металлов, полупроводников и диэлектриков. Как показано в разделе I данного обзора, экзоэмиссия происходит вследствие процессов релаксации возбужденных состояний, и рассмотрение ее механизма сопряжено с анализом кинетических параметров — констант затухания послеэмиссии при постоянной температуре, энергии активации и предэкспоненциальных множителей при регистрации термостимулированной эмиссии. Формально-кинетическое рассмотрение процессов эмиссии и математическая модель, построенная на основании общих физических соображений с учетом зонной теории твердого тела даны в обстоятельном обзоре по этим вопросам¹⁵. В настоящем разделе, исходя из основного химического аспекта данного обзора, мы рассмотрим физико-химическую картину явления экзоэмиссии.

Испускание зарядов является результатом сложной совокупности физических и физико-химических процессов в нарушенном приповерхностном слое. При этом основные параметры определяются наиболее медленной стадией протекающих превращений. Совпадение пиков ТСЭ для веществ различных классов свидетельствует о том, что стадия, лимитирующая кинетику, протекает в поверхностном слое, природа которого не зависит от «подложки», например, это могут быть слои адсорбированного кислорода^{30, 133, 134}.

Автор²⁵ полагает, что эти слои являются подвижными («квазизолированными» от подложки). В этом случае температурное положение пика, в общем определяющее энергию активации¹⁵ процессов эмиссии, будет слабо зависеть от природы адсорбента, что и наблюдается на опыте²⁵. Подвижный слой может образоваться в поверхностной фазе в результате адсорбции газов и паров из остаточного вакуума при возбуждении или нагревании образца, как предполагают авторы¹³³, или при деструкции имеющейся на поверхности окисной (адсорбционной) пленки^{130, 151}. Отсюда следует, что давление и состав окружающей атмосферы при возбуждении и регистрации имеют принципиальное значение для решения вопроса о механизме эмиссии.

Основные параметры эмиссии для металлов, окислов, ионных кристаллов — кристаллофосфоров были сопоставлены при регистрации в счетчике (атмосфера $\text{Ar} + \text{спирт}$), в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) с остаточной атмосферой воздуха и в ультравакууме ($10^{-8} - 5 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.) с остаточной атмосферой водорода^{25, 151}. Оказалось, что в случае металлов основные параметры — кинетика затухания и положение пиков ТСЭ — не зависят от способа регистрации, тогда как для ионных кристаллов — кристаллофосфоров наблюдается существенное расхождение результатов. Это связано с возможностью образования в ионных кристаллах устойчивых радиационных дефектов, стимулирующих процессы радиационной адсорбции газов из окружающей среды, в том числе гасящих паров счетчика. Экспериментальные доказательства этого положения даны в работах^{139, 144, 152, 153}, где показано, что радиационная адсорбция активных газов и паров существенно влияет на число, температурное положение и интенсивность пиков ТСЭ.

При возбуждении и регистрации в вакууме спектр уровней локализации, характеризуемый термостимулированной эмиссией, не зависит от давления и состава остаточных газов в вакууме (воздух, $p \approx 10^{-5}$ мм рт. ст.; водород, $p \leq 10^{-8}$ мм рт. ст.), присутствия паров смазки¹⁵¹. Это означает, что «подвижный» адсорбционный слой, определяющий процессы экзоэмиссии, образуется в результате деструкции приповерхностного слоя эмиттера при возбуждении.

Выше показано, что экзоэмиссия происходит в результате механической обработки, действия ионизирующего излучения, фазовых превращений, адсорбции, десорбции, катализа в адсорбционных слоях. На рис. 8 приведены результаты исследования ТСЭ после различных воздействий. Температурное положение пиков одинаково, следовательно, лимитирующая стадия кинетики эмиссии определяется одними и теми же элементарными процессами независимо от способа создания возбужденных состояний. При механических воздействиях существенна роль образования дислокаций, вакансий, их диффузии и выхода на поверхность. Одновременно происходят вторичные процессы — разрыв окисной пленки, адсорбция и окисление, развивающиеся прежде всего в местах выхода дислокаций и других дефектов на поверхность. Фазовые переходы также сопряжены с перестройкой структуры, сопровождающейся деформациями, и деструкцией окисного слоя; при этом увеличивается подвижность дефектов и вероятность их выхода на поверхность, активируются адсорбция и окисление. Процессы адсорбции и десорбции в свою очередь являются причиной деформаций в приповерхностном слое¹⁵⁴.

При построении как физической, так и физико-химической модели экзоэмиссии одним из центральных вопросов является происхождение энергии, необходимой для выхода электронов. Автор физико-химической концепции²⁵ полагает, что источником этой энергии являются рекомбинационные процессы активных частиц (ионов, радикалов) в нарушенном поверхностном слое твердого тела. В опубликованной недавно работе¹⁵⁴ прямыми опытами показано, что в результате процессов рекомбинации атомарных водорода и кислорода на поверхности твердого тела (например, активированных сульфатов) происходит эмиссия отрицательных зарядов (электронов и ионов). При последующем нагревании наблюдается термостимулированная эмиссия. Это явление было названо авторами¹⁵⁴ «радикало-рекомбинационной эмиссией».

Образование активных частиц (радикалов, ион-радикалов) возможно при всех описанных способах возбуждения твердого тела, вызывающих экзоэмиссию. Известно, что механические, радиационные и другие воздействия, фазовые превращения приводят к одним и тем же эффектам — перестройке структуры и в итоге к разрыву химических связей и образованию наряду со структурными дефектами свободных радикалов (ион-

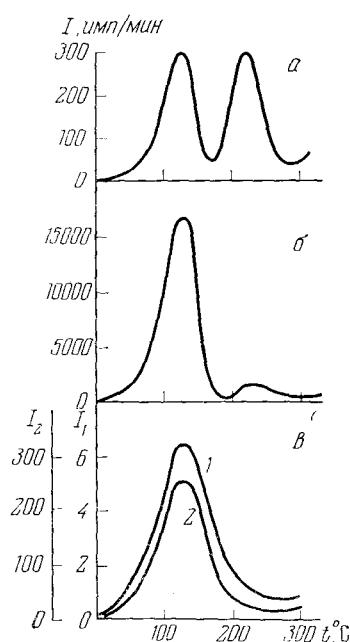


Рис. 8. Термостимулированная эмиссия с монокристалла кремния: а — «самовозбуждающаяся» эмиссия после травления⁵⁷; б — после электронной бомбардировки; в — после обработки наждаком (1) и полировки + действия рентгеновского излучения⁵⁷ (2)

радикалов). В настоящее время методом электронного парамагнитного резонанса установлено образование радикалов при радиационных механических воздействиях, в процессе адсорбции, катализа в адсорбционном слое. При масс-спектрометрических исследованиях газовыделения с поверхности окислов показано, что электронная бомбардировка — один из распространенных способов возбуждения эмиссии — вызывает деструкцию гидратного покрова с образованием водорода и кислорода^{150, 151}.

Данные, иллюстрирующие физико-химический механизм экзоэмиссии, основанный на описанных выше превращениях в приповерхностном слое, опубликованы в^{25, 30, 155}. Термостимулированная эмиссия представлена как результат совокупности следующих процессов: нагревание, фазовые превращения в адсорбционных поверхностных соединениях (например, гидратах), образование подвижного адсорбционного слоя, десорбция, образование напряженных мест, релаксация напряжений (деформации в приповерхностном слое), эмиссия электронов (положительное заряжение поверхности). Акту десорбции предшествует поверхностная миграция (мигрирующие или «прыгающие» молекулы по де-Буру)¹⁵⁶. В результате рекомбинации ионов, радикалов и других активных частиц происходит двумерная конденсация. Энергия рекомбинации расходуется на выход электронов, локализованных на поверхности. Уровни локализации могут быть образованы либо поверхностными дефектами типа центров окраски, либо адсорбированными ионами (O_2^- , O^- , OH^- и т. д.). Рекомбинация активных частиц происходит вблизи особых мест — дефектов, энергетически изолированных от решетки, в которых выделяющаяся энергия не рассеивается в виде фононов, а расходуется на возбуждение электронов. Вероятность тройных соударений (две активные частицы + + дефект решетки) мала и этим объясняются весьма малые токи эмиссии (10^{-17} — 10^{-19} а). При температуре возбуждения рекомбинирует лишь часть образовавшихся радикалов (ионов) — наблюдается послеэмиссия и газовыделение. Последующее нагревание приводит к ступенчатой рекомбинации активных частиц — происходит термостимулированная эмиссия и сопровождающая ее термодесорбция. Экспериментальные доказательства одновременного протекания процессов термостимулированной эмиссии и термодесорбции, термостимулированной эмиссии и катализа в адсорбционном слое, а также примеры реакций, иллюстрирующие описанный выше физико-химический механизм явлений экзоэмиссии («химизм процессов»), приведены в разделе III настоящего обзора.

Таким образом, согласно развивающим представлениям²⁵, экзоэмиссия является следствием ступенчатой рекомбинации активных частиц в подвижном адсорбционном слое, возникающем в процессах возбуждения. Пики термостимулированной эмиссии обусловлены валентными превращениями в слое адсорбированного кислорода¹⁵².

VII. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭКЗОЭМИССИИ В НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ И В ТЕХНИКЕ

Приведенный обзор явлений, сопровождающихся низкотемпературным испусканием отрицательных зарядов, показывает, что экзоэмиссия может служить весьма чувствительным индикатором на физико-химические процессы в приповерхностном слое твердых тел: адсорбции, десорбции, окисления, коррозии, гетерогенно-катализитических реакций и др. Исследования показали, что термостимулированная эмиссия позволяет следить за формированием активной поверхности катализаторов и адсорбентов в ходе предварительной обработки (например, дегидратации), процессов их активации, изучать действие отдельных компонентов реак-

ции и реакционной смеси на «энергетический рельеф» поверхности и т. д.⁷³.

Исследования ТСЭ в ходе катализа дают возможность сделать заключения о механизме некоторых реакций как в адсорбционном слое^{72, 73}, так и в газовой фазе^{70, 71}. Для некоторых нанесенных и промотированных систем установлено наличие прямой связи между катализической и эмиссионной способностью^{67, 69}, так что интенсивность эмиссии может служить методом оценки активности катализаторов, в частности при их отравлении примесями в исходном материале¹⁵⁷.

В связи с тем что экзоэмиссия весьма чувствительна к воздействию радиации, метод ТСЭ может быть использован для исследования радиационных нарушений в полупроводниках и диэлектриках^{37, 158}, явлений радиационной адсорбции и радиационного катализа¹⁵⁹, гетерогенного радиолиза¹⁵⁹. Установлена связь между параметрами экзоэмиссии, дефектностью и «лучевой прочностью»¹⁵⁷ материалов — элементов оптических квантовых генераторов. Автор рекомендует метод экзоэмиссии для контроля за качеством поверхности элементов твердотельных лазеров.

Известно, что адсорбционные слои, образующиеся в ходе технологической обработки деталей, их хранения или эксплуатации, во многих случаях определяют надежность работы приборов в электровакуумной промышленности и полупроводниковой технике. Экзоэмиссия, весьма чувствительная к присутствию адсорбционных пленок, особенно воды и кислорода, может служить эффективным методом контроля за процессами технологической обработки в ряде производств^{37, 160}.

С формированием адсорбционных слоев связаны и эффекты «старения» активных поверхностей, например катализаторов, экзоэмиссионных дозиметров, кристаллофосфоров и др. Метод экзоэмиссии позволяет следить за изменениями состояния поверхности при хранении подобных адсорбционно-активных систем¹⁴⁶.

Еще в начальной стадии исследований экзоэмиссию предложили²⁶ использовать для контроля за протеканием некоторых технических процессов — обработки металлов, пластических деформаций и т. д. Особенno это относится к тем процессам, где используются смазочные материалы, т. е. где большую роль играют структура и механические свойства поверхностей металлов. Была исследована, например, экзоэмиссия с поверхности материала подшипника, работавшего при длительной эксплуатации грузового автомобиля «Мерседес-Бенц»¹. Экзоэмиссия при деформациях технически важных материалов и трении исследована в работах^{58, 59, 102}. Выше показано, что термостимулированная эмиссия рекомендуется также для исследований фазовых превращений первого и второго родов в металлах и сплавах.

Экзоэмиссия оказалась эффективным способом исследования процессов измельчения и спекания (например, в лакокрасочной промышленности, порошковой металлургии²⁶).

Имеются указания на возможность применения экзоэмиссии для «фотографирования»¹. В последнее время в США разработаны экзоэмиссионные микроскопы, позволяющие детально исследовать дефектную структуру металлических и неметаллических поверхностей после механических, радиационных и других воздействий³⁵. Экзоэмиссионная микроскопия обладает рядом преимуществ по сравнению с электронной, термоионной и др. Она позволяет значительно понизить температуру исследуемых образцов, исключить активацию поверхности (например, барием, стронцием, цезием), необходимую в термоионной эмиссии с металлов, допускает исследования полупроводников с широкой запрещенной зоной, изоляторов.

В последнее время появились указания на перспективность использования экзоэмиссии в биологических исследованиях¹⁶¹. Имеются публикации, касающиеся термостимулированной эмиссии с некоторых аминокислот¹⁶², почечных камней¹⁶³ и др. Основываясь на полученных результатах, авторы рекомендуют экзоэмиссию для исследований в медицине и фармакологии. Следует упомянуть также попытки использовать экзоэмиссию в радиологических исследованиях в связи с разработкой высокочувствительных экзоэмиссионных дозиметров для индивидуального пользования¹⁶⁴. Исследована экзоэмиссия с костной ткани, зубной эмали, коллагена и т. д. после воздействия радиоактивных излучений¹⁶⁴.

При изучении гетерогенно-катализитических реакций показано, что окислительные процессы, особенно если они протекают с переносом протонов и электронов, сопровождаются спонтанной эмиссией. Можно полагать, что экзоэмиссия будет служить эффективным методом исследований биохимических реакций, особенно при решении таких проблем, как фотосинтез и биоэнергетика клетки. Эти реакции, как известно, также включают стадии, сопровождающиеся переносом как электронов, так и протонов.

* * *

Приведенный обзор результатов и их анализ показывают, что экзоэмиссия представляет сложное физико-химическое явление и разработка его детального механизма тесно связана с проблемой физики и физико-химии поверхности. Несмотря на то что с первых работ Крамера, выполненных в этой области, прошло около 25 лет, экзоэмиссия продолжает оставаться малоизученным явлением, исследованием которого занимается лишь небольшое число ученых — физиков и металловедов. Известно, однако, что решение проблем хемосорбции, катализа, адгезии, механохимии, поверхностных явлений в полупроводниках, физики тонких пленок, тесно связанных с проблемой экзоэмиссии, требует совместных усилий физиков и химиков¹⁶⁴.

ЛИТЕРАТУРА

1. *I. Крамер*, В сб. Экзоэлектронная эмиссия, Изд. иностр. лит., М., 1962, стр. 9, 34, 45.
2. *A. Scharmann*, Proc. IV Intern. Symp. on Exoelectron emission and Dosimetrie, Liblice, 1973, p. 12.
3. *Acta Phys. Austr.*, 10, 323 (1957).
4. *И. Л. Ройх, Л. Я. Ярповецкий*, Успехи химии, 28, 169 (1959).
5. *Х. Ф. Каямбрэ*, В сб. Исследование поверхности конструкционных материалов методом экзоэлектронной эмиссии, Свердловск, 1969, стр. 137.
6. *Л. И. Иванкив, Б. М. Палюх, А. М. Пенцак, З. В. Соляник*, XIV Всес. конф. по эмиссионной электронике, Тезисы докладов, Ташкент, 1970.
7. *В. А. Добрин, М. П. Лопатин, В. В. Слободенюк*, Физ. мет. и металловед., 38, 645 (1974).
8. *O. Haxel, F. G. Houtermans, K. Seeder*, Z. Phys., 130, 109 (1951).
9. *J. Lepper*, Z. Naturforsch., 10a, 47 (1955).
10. *A. Bohm*, Czech. J. Phys., 5, 224, 429 (1955).
11. *Б. Ханле, Г. Гурже*, В сб. Экзоэлектронная эмиссия, Изд. иностр. лит., М., 1962, стр. 146.
12. *H. Нассенштейн*, Там же, стр. 72.
13. *F. Yong, D. J. Williams*, J. Appl. Phys., 35, 2279 (1964).
14. *А. Бохун, И. Дольежки*, В сб. Экзоэлектронная эмиссия, Изд. иностр. лит., М., 1962, стр. 216.
15. *З. М. Бурханова, Д. В. Глебов, Г. М. Долидзе, Ю. А. Колбановский, Л. С. Полак, В. С. Сакварелидзе*, В сб. Экспериментальные и теоретические исследования неравновесных физико-химических процессов, т. 3, ИНФХ АН СССР, М., 1974, стр. 327.
16. *M. Balarin*, Acta Phys. Austr., 17, 127, 1964.

17. Д. И. Баазов, Д. В. Глебов, Ю. А. Колбановский, Л. С. Полак, Химия высоких энергий, 7, 129, 1973.
18. Е. И. Толыго, К. Б. Толыго, М. К. Шейкман, Изв. АН СССР, сер. физ., 30, 1901 (1966).
19. A. Bohun, PTB-Mitteilungen, 80, 320 (1970).
20. G. Holzapfel, Phys. Stat. Sol., 33, 235 (1969).
21. Р. И. Минц, В. С. Кортов, В. И. Мелехин, Е. А. Кислицин, Изв. ВУЗов, сер. физ., 1970, 37.
22. В. С. Кортов, А. И. Слесарев, Физ. тв. тела, 17, 926 (1975).
23. В. А. Пантелейев, В. В. Черняховский, С. Н. Ершов, Е. Ф. Волков, Там же, 17, 1536 (1975).
24. В. И. Свитов, И. В. Крылова, Там же, 18, 870 (1976).
25. И. В. Крылова, Автореферат докт. дисс., М., 1973.
26. G. Lohff, H. Raether, Naturwissenschaften, 42, 66, 1955.
27. G. Stepienowski, Acta Phys. Polon., 30, 365 (1966).
28. G. Botow, Vakuumtechnik 5, 155 (1956).
29. K. Becker, E. M. Robinson, Health Phys., 15, 463 (1968).
30. I. V. Krylova, Phys. Stat. Sol., (a), 7, 359 (1971).
31. И. В. Крылова, В сб. Исследование поверхности конструкционных материалов методом экзоэмиссии, Свердловск, 1969, стр. 84.
32. A. H. Meleka, W. Barr, Nature, 187, 233 (1960).
33. В. И. Алимов, Т. М. Петухова, В сб. Исследование поверхности конструкционных материалов методом экзоэлектронной эмиссии, Свердловск, 1969, стр. 112.
34. P. Braunlich, J. Appl. Phys., 42, 465 (1971).
35. P. Braunlich, Proc. IV Intern. Symp. on Exoelectron emission and Dosimetrie, Liblice, 1973, p. 30.
36. Н. И. Конюшкина, И. В. Крылова, Физ. тв. тела, 15, 1925 (1973).
37. И. В. Крылова, В. И. Свитов, Физ. и техн. полупроводников, 7, 409 (1973).
38. P. Gordan, A. Scharmann, J. Seibert, Phys. Stat. Sol., 33, K97 (1969).
39. G. Bathow, Naturwiss., 45, 381 (1958).
40. V. S. Kortov, P. P. Zolnikov, Proc. IV Intern. Symp. on Exoelectron emission and Dosimetrie, Liblice, 1973, p. 102.
41. U. Brunsmaann, A. Scharmann, Phys. Stat. Sol., (a), 15, 525 (1973).
42. Y. Mayakawa, N. Oda, Там же, 29, K117 (1975).
43. W. Kriegseis, A. Scharmann, Там же, 33, K41 (1969).
44. D. D. Peterson, D. F. Regulla, F. Wachsmann, Proc. IV Intern. Symp. on Exoelectron emission and Dosimetrie, Liblice, 1973, p. 90.
45. J. Drenkhan, H. Gross, M. Glaefke, Phys. Stat. Sol., (a), 2, K20, K51 (1970).
46. U. Brunsmaann, R. Hizimura, A. Scharmann, Там же, 26, K149 (1974).
47. W. Schlenk, Там же, 30, K151 (1975).
48. A. Scharmann, G. Seibert, Z. Phys., (a), 183, 249 (1965).
49. J. A. Ramsey, J. Appl. Phys., 37, 452 (1966).
50. В. И. Свитов, И. В. Крылова, Физ. тв. тела, 17, 2789 (1975).
51. C. Simoi, J. Craciun, Phys. Stat. Sol., 29, 761 (1968).
52. И. Вюстенхаген, В сб. Экзоэлектронная эмиссия, Изд. иностр. лит., М., 1962.
53. T. A. Delchar, J. Appl. Phys., 38, 2403 (1967).
54. J. Lohf, Z. Phys., 146, 436 (1956).
55. А. Г. Гельман, А. И. Файнштейн, Физ. тв. тела, 14, 1972 (1973).
56. E. Linke, D. Born, Proc. IV Intern. Symp. on Exoelectron Emission and Dosimetrie, Liblice, 1973, p. 159.
57. В. И. Крюк, В. С. Кортов, Р. И. Минц, Изв. ВУЗов, сер. физ., 1968, 118.
58. Р. И. Минц, В сб. Исследование поверхности конструкционных материалов методом экзоэлектронной эмиссии, Свердловск, 1969, стр. 5.
59. В. С. Кортов, Там же, стр. 18.
60. Р. И. Минц, В. С. Кортов, Изв. АН СССР, Металлы, 1967, 165.
61. H. Drost, D. Lange, U. Tinn, H. Pupke, Acta Phys. Austr., 25, 148 (1967).
62. A. Bohun, Czech. J. Phys., 11, 819 (1961).
63. А. П. Филоненко, И. В. Крылова, Ж. физ. химии, 40, 3060 (1966).
64. И. А. Рахматуллина, И. В. Крылова, Там же, 42, 2654 (1968).
65. И. В. Крылова, Б. В. Романовский, К. В. Топчиева, Теор. и эксперим. химия, 5, 137 (1969).
66. X. Нассенштейн, Р. Менолд, В сб. Экзоэлектронная эмиссия, Изд. иностр. лит., М., 1962, стр. 267.
67. А. С. Шашков, И. В. Крылова, Вестник МГУ, серия II, Химия, 1968, 45.
68. N. I. Kobosev, I. V. Krylova, A. S. Shashkov, Proc. III Intern. Congr. on Catalys., Amsterdam, 1964, p. 1, 35.
69. Н. И. Кобозев, Ж. В. Стрельникова, И. В. Крылова, Л. Е. Мартышкина, III Всес. совещ. по каталитическим реакциям в жидкой фазе, Тезисы, Алма-Ата, 1970.
70. N. Sato, M. Seo, J. Catalys., 24, 224 (1972).
71. S. A. Hoening, F. Tamjidi, Там же, 28, 200 (1973).

72. Н. И. Конюшкина, И. В. Крылова, В. И. Святов, Кинетика и катализ, 14, 535 (1973).
73. И. В. Крылова, И. А. Родина, Всес. конф. по механизму катализических реакций, Препр. № 24, М., 1974.
74. Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 14, 7 (1973).
75. А. В. Хасин, Г. К. Боресков, ДАН СССР, 152, 1387 (1963).
76. В. Э. Вассерберг, Г. И. Леви, Г. В. Георгиевская, В сб. Методы исследования катализаторов и катализических реакций, Новосибирск, 1965, стр. 138.
77. Н. И. Конюшкина, И. В. Крылова, Всес. симп. по активной поверхности твердых тел, Тезисы, Тарту, 1974, стр. 58.
78. К. Борджани, Ф. Крамаросса, Ф. Паничча, Э. Молинари, В сб. Основы предвидения катализического действия, «Наука», М., 1971.
79. М. Steinher, Acta Phys. Austr., 10, 401 (1957).
80. B. Sujak, T. Gorecki, M. Malkiewiczi, J. Stepiowski, Acta Phys. Polon., 30, 51 (1966).
81. B. T. Kania, M. Pirog, B. Sujak, Там же, 27, 573 (1965).
82. B. Sujak, T. Gorecki, Proc. IV Intern. Symp. on Exoelectron Emission and Dosimetry, Liblice, 1973, p. 215.
83. B. Sujak, T. Gorecki, Wiadomosci chemicz, 6, 361 (1973).
84. F. Fuischik, K. Linther, E. Schmid, Z. Phys., 145, 48 (1956).
85. G. Bathow, H. Gobrecht, Там же, 146, 1 (1956).
86. F. R. Brötzen, J. Phys. Chem. Solid, 2, 221 (1957).
87. H. Kahler, G. Kralik, Acta Phys. Austr., 23, 303 (1966).
88. Г. Н. Ростовцев, В сб. Исследование поверхности конструкционных материалов методом экзоэмиссии, Свердловск, 1969, стр. 42.
89. B. Sujak, L. Biernacki, M. Tokarski, T. Gorecki, Acta Phys. Polon., 36, 129 (1969).
90. L. Biernacki, T. Gorecki, B. Sujak, Там же, 32, 193 (1967).
91. И. Н. Богачев, В. Ф. Еголаев, Физ. мет. и металловед., 23, 674 (1967).
92. F. Fraunberger, A. Kellerer, Z. Phys., 154, 419 (1959).
93. А. И. Гаприндашвили, В. Ф. Еголаев, В сб. Исследование поверхности конструкционных материалов методом экзоэлектронной эмиссии, Свердловск, 1969, стр. 33.
94. B. Sujak, M. Dus-Stilek, Acta Phys. Polon., A42, 483 (1972).
95. B. Sujak, L. Biernacki, T. Gorecki, Там же, 35, 679 (1969).
96. B. Sujak, L. Biernacki, T. Gorecki, Там же, 35, 475 (1969).
97. В. С. Кортов, Р. И. Минц, Физ. тв. тела, 1828 (1967).
98. W. Hanle, Acta Phys. Austr., 10, 339 (1967).
99. B. Sujak, Z. Angew. Phys., 10, 531 (1958).
100. W. Hanle, A. Schermann, G. Seibert, Z. Phys., 171, 497 (1963).
101. T. Gorecki, Acta Phys. Polon., A41, 707, 1972.
102. В. Д. Евдокимов, Ю. И. Семов, Экзоэлектронная эмиссия при трении, «Наука», М., 1973.
103. В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика металлов, Изд-во АН СССР, М., 1962.
104. Д. Иетс, В сб. Катализ. Новые физические методы исследования, «Мир», М., 1964.
105. W. D. von Voss, F. R. Brötzen, J. Appl. Phys., 30, 1639 (1959).
106. R. N. Claytor, F. R. Brötzen, Там же, 36, 3549 (1965).
107. B. Sujak, Acta Phys. Polon., 20, 889 (1961).
108. B. Sujak, A. Gierszynski, Там же, 28, 831 (1965).
109. A. Gierszynski, J. Mader, B. Sujak, Там же, 28, 1033 (1965).
110. В. Шааф, В сб. Экзоэлектронная эмиссия, Изд. иностр. лит., М., 1962, стр. 295.
111. A. Gierszynski, J. Mader, B. Sujak, Acta Phys. Polon., 25, 3 (1964).
112. B. Sujak, A. Gierszynski, E. Pega, Там же, 28, 61 (1965).
113. В. С. Кортов, В. Г. Теплов, Труды УПИ, сб. № 215, Свердловск, 1973, стр. 52.
114. J. A. Ramsay, Proc. IV Intern. Symp. on Exoelectron emission and Dosimetry, Liblice, 1973, p. 193.
115. И. Е. Куро, А. И. Сидорова, IV Всес. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел, Тезисы, Иркутск, 1973.
116. Л. С. Палатник, А. М. Шкилько, В. В. Борисов, А. А. Креснин, Физ. тв. тела, 17, 1818 (1975).
117. E. Linke, J. Wollbrandt, Proc. IV Intern. Symp. on Exoelectron emission and Dosimetry, 1973, p. 75.
118. Н. А. Кротова, Вестник АН СССР, 12, 34 (1970).
119. J. J. Gilman, W. G. Johnson, Solid State Physics, 13, 147 (1962).
120. Г. Г. Кнаб, А. А. Урусовская, Физ. тв. тела, 10, 505 (1968).
121. A. A. Urusovskaya, G. G. Knab, Phys. Stat. Sol., (a), 30, 59 (1975).
122. G. Holzapfel, Z. Angew. Phys., 29, 107 (1970).
123. P. Gordan, A. Schermann, Z. Phys., 217, 309 (1968).
124. E. Linke, Z. angew. Phys., 29, 241 (1970).
125. И. В. Крылова, Всес. симп. по активной поверхности твердых тел, Тезисы, Тарту, 1974, стр. 61.
126. В. А. Котельников, И. М. Прудников, Кинетика и катализ, 10, 1112 (1969).

127. H. Hieslmair, H. Müller, Z. Phys., 152, 642 (1958).
128. H. Eckey, Там же, 232, 87 (1970).
129. W. Wild, Wissenschafts. Zeitschr. der Univ. Rostock, 20, 397 (1971).
130. Д. И. Баазов, Ю. А. Колбановский, Л. С. Полак, Кинетика и катализ, 10, 228 (1969).
131. Д. И. Баазов, Ю. А. Колбановский, Л. С. Полак, Там же, 9, 949 (1968).
132. N. Jakowski, H. Glaegeke, Rep. III Intern. Conf. on Thin Films, Budapest, 1975.
133. W. Maenhout-van der Vorst, D. De-Muer, Comp. rend. Acad. Sci., 271, 1066 (1970).
134. M. Euler, W. Kriegseis, A. Scharmann, Phys. Stat. Sol., (a), 15, 431 (1973).
135. А. Р. Красная, В. Я. Ясколко, Труды Таш. ГУ, вып. 332, стр. 20, 1969.
136. W. Behmenburg, Z. Phys., 164, 222 (1961).
137. В. Л. Левшин, П. А. Пипинис, Физ. тв. тела, 5, 691 (1963).
138. И. В. Крылова, А. С. Шашков, Н. И. Кобозев, Оптика и спектроскопия, 12, 635 (1962).
139. Н. И. Конюшкина, И. В. Крылова, Ж. физ. химии, 47, 1475 (1973).
140. I. V. Krylova, N. I. Konyushkina, Phys. Stat. Sol. (a), 24, K173 (1974).
141. Н. И. Конюшкина, И. В. Крылова, Ж. физ. химии, 47, 1475 (1973).
142. С. З. Рогинский, В сб. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках, «Мир», М., 1969, стр. 317.
143. В. А. Соколов, А. Н. Горбань, Люминесценция и адсорбция, М., «Наука», 1969.
144. N. I. Konyushkina, I. V. Krylova, Proc. IV Intern. Symp. on Exoelectron Emission and Dosimetrie, Liblice, 1973, p. 154.
145. J. Kramer, Acta Phys. Austr., 10, 392 (1957).
146. J. Kramer, PTB-Mitteilungen, 80, 343 (1970).
147. А. И. Бескорский, Т. А. Щегалина, Е. И. Гойхберг, Приборы и техника эксперимента, 1, 36 (1969).
148. R. B. Gammage, J. S. Cheka, Proc. IV Intern. Symp. on Exoelectron Emission and Dosimetrie, Liblice, 1973, p. 247.
149. И. В. Крылова, Атомная техника за рубежом, 1975, № 2, 31.
150. Ю. П. Ситоните, Ф. С. Зимин, И. В. Крылова, Ж. физ. химии, 44, 1813 (1970).
151. И. В. Крылова, В. И. Святов, Н. И. Конюшкина, Там же, 50, 933 (1976).
152. G. Klarić, Acta Phys. Austr., 16, 137 (1963).
153. W. Kriegseis, A. Scharmann, Z. Naturforsch., 24a, 862 (1969).
154. В. В. Стыров, В. Ф. Харламов, Ж. физ. химии, 49, 979 (1975).
155. I. V. Krylova, Proc. IV Intern. Symp. on Exoelectron Emission and Dosimetrie, Liblice, 1973, p. 145.
156. Ж. де-Бур, Динамический характер адсорбции, Изд. иностр. лит., М., 1967.
157. В. П. Шифрин, Автограферат канд. дисс., УПИ, Свердловск, 1975.
158. И. В. Крылова, И. А. Рахматуллина, Т. С. Устинова, Ж. физ. химии, 45, 2540 (1971).
159. И. В. Крылова, З. Л. Крылова, Химия высоких энергий, 2, 268 (1968).
160. К. Б. Джуринский, И. В. Крылова, К. Л. Шнепст, В сб. Исследование поверхности конструкционных материалов методом экзоэлектронной эмиссии, Свердловск, 1969, стр. 77.
161. K. Robock, Proc. IV Intern. Symp. on Exoelectron Emission and Dosimetrie, Liblice, 1973, p. 162.
162. В. П. Владимиров, Г. Г. Владимиров, Е. М. Чистова, Биофизика, 12, 721 (1967).
163. N. Balabanov, N. Neleva, Natura Ecole norm. Super, Plovdiv, 4, 59 (1971).
164. K. Becker, Proc. IV Intern. Symp. on Exoelectron Emission and Dosimetrie, Liblice, 1973, p. 218.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, химический факультет